

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hacı Ahmet ÇETİNAY

**LANTANİT KATKILI $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu/Ln(Ln:Dy,Nd,Y,Gd)}$ NANO
TANECİKLERİNİN SENTEZİ VE LÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LANTANİT KATKILI $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu/Ln(Ln:Dy,Nd,Y,Gd)}$ NANO
TANECİKLERİNİN SENTEZİ VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**

Hacı Ahmet ÇETİNAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG Prof. Dr. Selahattin SERİN Yrd. Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Bitki Koruma Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. M. Rifat ULUSOY
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010D25

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LANTANİT KATKILI MA_2O_4 (M=Ca,Ba,Sr) NANO TANECİKLERİNİN
SENTEZİ VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ

Hacı Ahmet ÇETİNAY

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
Yıl : 2012, Sayfa : 63
Jüri : Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Yrd. Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFĞOLU

Fosforesans, klasik olarak, uyarma etkisi (radyasyon, elektron demeti, elektrik alan, sıcaklık v.b) ortadan kalktıktan sonra görünür bölgede ışıma yapan materyellere verilen isimdir. Bu şekilde uyarma etkisi ortadan kalktıktan sonra ışımanın devam etmesi olayına fosforesans adı verilmiştir. Bu çalışmada lantanit katkılı toprak alkali aluminatlar yanma yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu fosforlar uyarılma sonrası görünür bölgede uzun ışıma yapmaları ve sürekli uyarma için radioaktif izotop gerektirmemeleri açısından büyük ilgi görmektedir. Bu elementlerle sentezlenen fosforesans özellikli parçacıklar yeni bir tür olarak yeşil/çevreci ve enerji tasarruflu fonksiyonel malzemeler olarak, büyük bir uygulama potansiyeline sahiptirler. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon zamanı gerektiren sol-jel ve katı hal yöntemlerine göre yanma yöntemi daha düşük sentez sıcaklığı kısa tepkime süresi, küçük parçacık boyutu, kolaylık, ve güvenli olması açısından üstünlük göstermektedir. Bu çalışmada nadir toprak elementlerinin en uygun oranı parlaklık ve ışıma süresi açısından incelenip SEM ve XRD analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fosforesans, Yanma yöntemi, $SrAl_2O_4:Eu/Ln$ (Ln: Dy, Nd, Y, Gd), Uzun ömürlü luminesans, Nadir toprak elementleri

ABSTRACT

MSc. THESIS

SYNTHESIS OF LANTHANIDE DOPED MAl_2O_4 (M=Ca,Ba,Sr) NANO PARTICLES AND LUMINESCENCE PROPERTIES

Hacı Ahmet ÇETİNAY

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor :Prof. Dr. Osman Serindağ
Year: 2012, Pages: 66
Jury :Prof. Dr. Osman Serindağ
:Prof. Dr. Selahattin SERİN
:Asst Prof. Dr. Yusuf Ziya HALEFÇOLU

Phosphorescence, classically, excitation effects (radiation, electron beam, electric field, temperature, etc.) is the name given after the elimination of materials that glow in the visible region. This event continues to glow after the elimination of the effect of excitation is called phosphorescence. In this study were synthesized by the method of the combustion lanthanide doped alkaline earth aluminates. These phosphors after excitation in the visible region to make a long and continuous excitation radiation in terms of the radioactive isotope in terms of not to require great interest. Particles synthesized from the elements with this new kind of phosphorescence as a green / environmentally friendly and energy efficient as functional materials, have a great application potential. High temperature and long reaction time required and the sol-gel method of combustion according to the methods of solid state synthesis temperature lower than the short reaction time, a small particle size, convenience, and is superior in terms of being secured. In this study, the optimal ratio of rare earth elements, in terms of brightness and glow duration was examined by SEM and XRD analysis.

Key words: Phosphorescence, Combustion method, SrAl_2O_4 : Eu / Ln (Ln: Dy, Nd, Y, Gd), Persistence luminescence, Rare earth elements

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışma konusunun seçimi, yürütülmesi, değerlendirilmesi ve yazımında beni yönlendiren, çalışma sürecinde yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımın sentez aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Yusuf HALEFOĞLU ve Emrah ÇINAR'a ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Kimya bölümü öğretim üyeleri ve çalışanlarına maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca Maddi desteklerinden dolayı TUBİTAK ve Ç.Ü. Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimine teşekkür ederim. Yüksek Lisans çalışmalarım süresince beni motive eden, sabır ve özveriyle beni her açıdan destekleyen eşim Sevda ÇETİNAY'a en içten şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1.Lüminesansın Sınıflandırılması.....	5
1.1.1. Floresans ve Fosforesans Teorisi.....	6
1.1.2. Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Değişkenler	9
1.1.1.1. Kuantum Verimi.....	9
1.1.1.2. Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi	10
1.1.1.3. Floresans ve Yapı	10
1.1.1.4. Derişim etkisi	10
1.2. Lantanit Aluminatlarda (SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 ve BaAl_2O_4) fosforesans mekanizması	11
1.2.1. Önerilen uzun ömürlü lüminesans mekanizmaları	14
1.2.1.1. Matsuzawa modeli.....	15
1.2.2.1. Aitasalo modeli	16
1.2.2.2. Dorenbos modeli	18
1.2.2.3. Clabau modeli	20
1.2.2. Yardımcı katkıların rolü	22
1.2.3. Uzun ömürlü fosforların (SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+}) kristal yapıları.....	26
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	31
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasallarlar.....	37
3.2.2. Kullanılan Cihazlar	37

3.2. Metod	37
3.2.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Nd Sentezi.....	39
3.2.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Dy Sentezi.....	39
3.2.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Gd Sentezi.....	40
3.2.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Y Sentezi.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Nd	43
4.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Dy	45
4.3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Gd	49
4.4. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$, Y	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Yeni yöntemlerle ve geleneksel yöntemle elde edilen foforesans maddelerin karşılaştırılması	4
Çizelge 1.2. Lüminesans olayı ve uyarma metodları	6
Çizelge 5.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV Lambası Altında ve Güneş Işığı Altındaki Uyarılmaları ve Işıma süreleri.....	55

Şekil 1.1. Uzun ömürlü luminesansların parıldama sürelerinin kıyaslanması.....	3
Şekil 1.2. Floresans ve fosforesans olay.....	8
Şekil 1.3. Temel ve uyarılmış seviye için konfigürasyonel enerji diyagramı	8
Şekil 1.4. Beauger tarafından $\text{Sr Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması.....	12
Şekil 1.5. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}$ ve yardımcı katılanmış türevlerinin fosforesans mekanizması.....	14
Şekil 1.6. Matsuzawa ve ark. tarafından $\text{Sr Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması	16
Şekil 1.7. Aitasalo ve ark. tarafından $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması	18
Şekil 1.8. Dorenbos ve ark. tarafından aluminatlar ve silikatlar için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması	19
Şekil 1.9. SrAl_2O_4 da lantanit düzeylerinin şeması	20
Şekil 1.10. Clabau ve ark. $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması	21
Şekil 1.11. SrAl_2O_4 sisteminde üç değerlikli ve iki değerlikli lantanit katyonlarının f_n and f_{n+1} temel durumlarının değişkenliğinin şematik gösterimi	23
Şekil 1.12. 5 dakika süreyle 254 nm’de uyarılan $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}$ (%1) ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}$ (% 1), Dy (% 2)’ye ait termoluminesans eğrileri	24
Şekil 1.13. R^{+3} ve M^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi sonucu meydana gelen yük dengesizliğinin şekilsel görüntüsü	25
Şekil 1.14. Monoclinic SrAl_2O_4 ($\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)	27
Şekil 1.15. SrAl_2O_4 monoklinik fazının a- ve c- yönleri boyunca şematik gösterimi.....	27
Şekil 1.16. Sr^{2+} nın iki tarafını gösterir(Sr_1 mavi ve Sr_2 yeşil).....	28
Şekil 2.1. XRD desenleri: (a) $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ve (b) $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ve (c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	31

Şekil 2.2. Emisyon spektrumları: (a)CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ve (b)BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ve (c)SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	32
Şekil 2.3. Renkler: (a)CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ve (b)BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ve (c)SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	32
Şekil 2.4. Sönümlenme Süreleri: (a)CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ve (b)BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ve (c)SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	32
Şekil 2.5. SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ün farklı H ₃ BO ₃ yüzdeleri için emisyon spektrumları.....	33
Şekil 2.6. SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ün farklı H ₃ BO ₃ yüzdeleri için bozunma eğrisi.....	33
Şekil 2.7. SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ ün farklı Eu/Dy oranları için ışıma süreleri.....	34
Şekil 2.8. SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ için emisyon spektrumları a) yanma yöntemi b) katı hal metodu.....	35
Şekil 2.9. SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ için emisyon spektrumları a) yanma yöntemi b) katı hal metodu c) yanma yöntemi ile sentezlenen ürünü uyarım kaldırıldıktan 2 dak. sonrası	35
Şekil 2.10. SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ için bozunma süreleri a) yanma yöntemi b) katı hal metodu.....	36
Şekil 3.1. Yapılan deneyin şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.2. SrAl ₂ O ₄ :Eu, Dy için a) UV uyarılmadan önce b) UV uyarımı sırasında.....	40
Şekil 4.1. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Nd XRD Desenleri	43
Şekil 4.2. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Nd SEM görüntüleri	44
Şekil 4.3. SrAl ₂ O ₄ :Eu,Nd(1:1) Emisyon Spektrumu.....	45
Şekil 4.4. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy 1:1 katkılı XRD desenler	46
Şekil 4.5. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy 1:2 katkılı XRD desenleri.....	46
Şekil 4.6. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy 1:4 katkılı XRD desenleri.....	46
Şekil 4.7. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Dy SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.8. SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy(1:1) Emisyon Spektrumu.....	48
Şekil 4.9. SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy Sönüm Süresi Spektrumu	48
Şekil 4.10. SrAl ₂ O ₄ : Eu, Gd XRD desenleri	49

Şekil 4.11. SrAl_2O_4 : Eu, Gd SEM görüntüleri	50
Şekil 4.12. SrAl_2O_4 :Eu,Gd(1:1) Emisyon Spektrumu.....	51
Şekil 4.13. SrAl_2O_4 :Eu, Y XRD desenleri	51
Şekil 4.14. SrAl_2O_4 :Eu, Y SEM görüntüleri	52
Şekil 4.15. SrAl_2O_4 :Eu,Y(1:1) Emisyon Spektrumu.....	53
Şekil 4.16. SrAl_2O_4 :Eu,Y Sönüm Süresi Spektrumu	53
Şekil 5.2. (a) SrAl_2O_4 : Eu;Nd , (b) SrAl_2O_4 : Eu;Gd, (c) SrAl_2O_4 : Eu;Dy ve (d) SrAl_2O_4 :Eu,Y bileşiklerinin emisyon spektrumu.	56
Şekil 5.3. a) SrAl_2O_4 :Eu;Dy için bozunma eğrisi b) SrAl_2O_4 :Eu,Y için bozunma eğrisi	56
Şekil 5.4. a) Gün ışığında uyarılan bileşiklerin karanlık ortamdaki ve gün ışığındaki ışımları ve renkler	57
Şekil 5.5. Seramik yüzey üzerinde sırlı uygulamaları (şeffaf sır içerisinde, pişirim sıcaklığı 950°C)	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

bp	: Baz çifti
°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin
dak.	: Dakika
XRD	: X - ışınları difraksiyon
nm	: Nanometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
XANES	: X – Işını Absorpsiyonu Yakın Yapı Spektrumu
eV	: Elektrovolt
g	: Gram
VB	: Değerlik Bandı
CB	: İletkenlik Bandı
UV	: Mor Ötesi
XPS	: X - Işını Fotoelektron Mikroskopi
V _O	: Oksijen Boşluğu
V _{Ca}	: Kalsiyum Boşluğu
IPs:	: İyonlaşma Potansiyeli
Ln ²⁺	: +2 Yüklü Lantanit İyonu
R ³⁺	: +3 Yüklü Nadir Toprak Elementi İyonu
V _M	: Metal Boşluğu
RM	: Nadir Toprak Elementi Boşluğu
Å	: Angstrom
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Kızıl Ötesi
M ²⁺	: +2 Yüklü Metal İyonu
EPR	: Elektro Paramanyetik Rezonans
λ _{max}	: Maksimum Dalgaboyu

1. GİRİŞ

Fosfor klasik olarak, uyarma etkisi (radyasyon, elektron demeti, elektrik alan, sıcaklık v.b) ortadan kalktıktan sonra görünür bölgede ışıma yapan materyellere verilen isimdir. Bu şekilde uyarma etkisi ortadan kalktıktan sonra ışımanın devam etmesi olayına fosforesans adı verilmiştir. Doğal fosforesans ilk kez 1568 yılında CELLINI tarafından elmasta gözlenmiştir. Bologna'lı ayakkabı tamircisi VINCENZO CASCARIOLO 1604 de, ilk yapay fosfor olan, kükürtçe zengin baryum sülfatın kalsinasyonu ile gün ışığında altın rengi ışıma yapan fosforu bulmuştur.

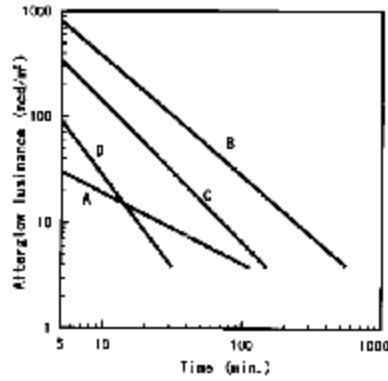
İtalya'nın Bolonya kentinde yaşayan simyacı Vincentinus Casciarolo, sönmüş bir yanardağın dibinde kristalin bir taş bulmuş ve bu taşı altına dönüştürmek amacıyla odunkömürü fırınında pişirmiştir. Sonuçta, Casciarolo altını bulamamıştır ancak, gün ışığına maruz kaldıktan sonra karanlıkta kırmızı ışık yayan sinterlenmiş bir taş elde etmiştir. Bu taş “Bolonya taşı” olarak adlandırılmıştır. Günümüzdeki bilgilere dayanarak söz konusu taşın barit (BaSO_4) olduğu ve pişirilen son ürünün fosforlar için ana kristal tabir edilen malzemelerden birisi olan BaS ($\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{BaS} + 2\text{CO}_2$) olduğu düşünülmektedir. Bu buluşun ardından Avrupa'nın birçok bölgesinde benzer buluşlar rapor edilmiş ve ışık yayan taşlar “fosfor” diye adlandırılmıştır. Fosfor sözcüğü Yunanca 'da “ışık taşıyıcı” anlamına gelir ve Yunan Mitolojisinde sabahyıldızı Venüs'ün canlanmış hali olarak kabul edilir. Radyasyonla uyarıldıktan sonra maddenin kalıcı biçimde ışık yayması anlamındaki fosforesans terimi, fosfor sözcüğünden türetilmiştir. Bolonya taşının bulunmasından önce Japonlar, deniz kabuklarından fosforesans boya hazırladıklarını rapor etmişlerdir. Bu gerçek 10 yy'da Çin belgelerinde açıklanmıştır. İlk fosforların kullanımının Japonlara ait olduğunu öğrenmek ilginç olmuştur Yeşilay Kaya(2011).

Fosfor kelimesinin kullanılması yalnızca fosforesans gösteren malzeme ile kısıtlı kalmamış, uyarma etkisi ile aynı anda infraed, görünür veya ultraviyole bölgede ışıma yapan fluoresans olaylarını da kapsayacak şekilde genişlemiştir . 200 yıl sonra ancak 19. yüz yılın ortasında Fosforesans olayı, ilmi esaslarıyla ortaya konabildi. Bu sırada Aléxandre E.Becquerel fosforoskopu keşfetti. Bu alet 0,00001 saniye gibi küçük süreli ışıdamaları ölçebiliyordu. Yarım asır sonra Canton 1768 de

CaS u ve 1866 da Sidot yeşil ışık yayan luminesans materyal ZnS ü bulmasıyla fosfor çalışmaları hızlandı.1886 da Vernuil in saf CaS ü elde etmesi bir bilgi değişimine sebep oldu saf CaS luminesans özellik göstermiyor yani ışıma yapmıyordu. Bunun için eser miktarda Bi a ihtiyaç vardı. Sonra Yeşil ışıma yapan ZnS için Cu a ve Kırmızı ışıma yapan BaS için Cr a ihtiyaç olduğu bulundu Luitel (2010).

Floresans kelimesi, florit mineralinin (CaF_2) uyarımdan sonra fark edilemeyecek kadar kısa ışıma yapmasını açıklamak üzere türetilmiştir. Floresans ve fosforesans terimlerinin her ikisini de kapsayan lüminesans, ilk olarak 1988’de Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından kullanılmıştır. Bu kelime Latince’de ışık anlamına gelen lumen sözcüğünden gelmektedir. Günümüzde lüminesans terimi, maddelerin elektronik durumunun bir çeşit harici enerji tarafından uyarılması ve bu uyarılma enerjisinin ışık olarak dışarıya verilmesi şeklinde tanımlanabilir. Buradaki ışık sözcüğü sadece 400–700 nm arasındaki elektromanyetik dalgaları içermez, ayrıca, iki uçtaki komşu bölgeler olan ultraviyole ve kızılötesi bölgeyi de ifade eder. Yen (2000) ve Yen (2007).

Fosforesans ve fluoresans luminesans terimi içinde birleştirilmiştir. Kararlı ve heyecan verici gelişmeler, fluoresan lamba ve renkli televizyon alanlarında olmuştur. Işıma (emisyon) veriminin artırılması, daha dengeli renkler, daha hızlı işlem, uzatılmış ürün ömrü ve geliştirilmiş özellikler araştırma konusu olan alanlardan bazıları olarak söylenebilir.



Şekil 1.1. Uzun ömürlü luminesansların parıldama sürelerinin kıyaslanması
a) SrAl₂O₄:(Eu²⁺, B), b) SrAl₂O₄:(Eu²⁺,Dy³⁺), c) SrAl₂O₄:(Eu²⁺+Nd³⁺)
d) ticari olarak kullanılan ZnS:Cu,Co Matsuzawa (1996).

Günümüzde fosforesans maddeler olarak bilinen ve nadir toprak elementi olarak adlandırdığımız lantanitlerle, hazırlanan uzun ışımalı nano parçacıklar yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, zehirsiz ve non-radyoaktif, olarak kabul edilmektedirler. Bu elementlerle sentezlenen fosforesans özellikli parçacıklar yeni bir tür olarak yeşil-çevreci ve enerji tasarruflu fonksiyonel malzemeler olarak büyük bir uygulamaya potansiyeline sahiptir. Acil durumlarda yangın vs., trafik, ulaşım, ölçü aletleri, bina ve yer döşemelerinde, askeri tesislerde, düşük aydınlatmalarda, ışıldaayan film gibi baskı mürekkep, plastik, seramik, dekorasyon, özel uyarı sistemlerde, yön işaretlerinde, kağıt ve benzeri ürünlerde kullanılır.

Uzun ışımalı fosforesans maddeler, günlük yaşamda aydınlatma amacıyla UV lambalarda düşük ve yüksek basınçlı cıva lambalarında, ışıklı ilan panolarında, x-ışınları uygulamalarında, televizyon gibi katot ışıını tüplerinde, ürün kodlamaları gibi bir çok alanda kullanılabilmektedir.

Son yıllarda elektronik sektöründeki gelişmelerde endüstriyel anlamda fosforesans malzemelerin kararlılık, parlaklık ve bir çok özellikleri bakımından çok önem arz etmeye başlamıştır. Bu malzemelerin özellikleri ana yapı, aktivatörlerin cinsi, aktivatörler arasındaki karmaşık etkileşimlere ve kompozisyonlara bağlıdır.

Çizelge 1.1. Yeni yöntemlerle ve geleneksel yöntemle elde edilen foforesans maddelerin karşılaştırılması

Adı	Yeni yöntem	Geleneksel
Kimyasal Bileşik	Nadir Toprak Elementleri	ZnS:Cu
Renk	Kırmızı, mavi, Yeşil, sarı	Sarı-yeşil
Uyarım Enerjisi (nm)	200-450	200-450
Emisyon Dalga Boyu (nm)	520	530
Işıma Parlalık(mcd/m2)	320-340	16
Işıma Süresi (dak.)	2000	Max 200
Uyarım zamanı (dak.)	10	10
Işık haslığı	>1000 hr	100 hr %65 azalma, 1000 hr sıfır
Kimyasal kararlılık	Mükemmel	Zayıf-iyi

ZnS:Cu fosfor uzun süreli yeşil ışık yayan malzeme olarak 20. yüzyılın başından beri bilinmektedir. Fakat yukarıda Çizelge 1.1.'de görüldüğü gibi, kullanıldığı uygulamalarda sağladığı parlaklık ve bu parlaklığın sürekliliği sınırlıdır. Görünür fosfor etkisi birkaç saatten daha fazla korunmamakta ve fosforesans parlaklık kolaylıkla bozulmaktadır. Dolayısıyla, parlaklığın sürdürülebilmesi için ZnS:Cu fosfor esaslı boyalara bazen radyoaktif elementler (^{147}Pm $^{1\text{H}}$ gibi) ilave edilmekte, böylece bu fosfor radyoaktif ışıktan yayılan enerjiyi verebilmektedir(WenYu ve ark., 2007). Ancak, radyoaktif elementlerin işleme ve yok edilme prosedürü çok zordur ve birçok problemle karşılaşılır. Sonuç olarak, böylesi bir fosforesans maddenin kullanımı da sınırlıdır.

Uzun ışımalı fosforesans maddeler, genelde sülfür ve selenür, oksisülfür, borat, aluminat, gallat, arsenat, niobat, fosfat, silikat, alümino silikat, sülfat, halojenür gibi iyonları içeren çok sayıda anorganik tuzları kapsayan kristalin maddelerdir. Kristalin katı içerisine çok düşük derişimde aktivatör atomları yerleştirilerek yasak enerji aralığında kalan ek enerji seviyeleri oluşturulabilir.

Yüksek derişimde katkılanan aktivatör atomları söndürücü merkezi olarak davranır ve ışıma söner. Uzun süreli ışıldarların elde edilebilmesi için aktivatörün yanında ikincil katkı atomları (yardımcı-aktivatör) da kullanılmaktadır. Genelde bu atomlar “vericiler”, aktivatörler ise “alıcılar” olarak tanımlanır. Ergitici iyonları her zaman kristal hücresine girmese de, ikincil katkı atomu yük denkliğini sağlamakta ve aynı zamanda tuzaklama merkezlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Etkili bir ışıma için, konut kristalin kimyasal bileşimi, aktivatörün ve ikincil katkı iyonunun cinsi ve katkı oranı, sıcaklık ve kristalizasyon prosesinin niteliği ve süresi önemli parametrelerdir.

Aktivatör atomları ile katkılanmış ışıldar maddelerin fiziksel özellikleri katkılanmamış olanlara göre farklılıklar gösterir. Konut kristalin kristal alanı içinde korunan ve kısmen dolu olan 4f alt kabukları arasındaki geçişler ışımaya neden olur. Bu tür uzun ışımalı fosforesans maddeler konut kristalin yapısına bağlı olarak dar bir band spektrumuna sahiptir. Farklı, keskin bandlar yüksek derişimde ışıma renklerinin oluşmasına yol açar. Konut kristal hücresi ile etkileşimlerinin düşük olması nedeniyle, aktivatörlerle katkılanmış uzun ışımalı fosforesans maddeler kuantum verimleri genelde yüksektir ve diğer ışıldarlarla karşılaştırıldıklarında sönme yalnızca yüksek sıcaklıklarda veya daha yüksek aktivatör derişimlerinde gerçekleşir. Europiyum, terbiyum, seryum ve neodimyum en çok kullanılan aktivatörlerdendir. İterbiyum, terbiyum ve praseodmiyum ise aynı zamanda duyarlılığı artırıcı yardımcı aktivatör olarak kullanılmaktadır.

1.1 Lüminesansın Sınıflandırılması

Lüminesans, fosfor olarak adlandırılan bazı katılardan ışığın yayımıdır. Kara cisim ışıması içermeyen bu yayım katı elektronik sistemin önceki uyarımının bazı çeşitleri (örneğin, görünür, infrared (IR) ya da ultraviyole (UV) ışık ve iyonlaştırıcı radyasyon) vasıtasıyla katı içindeki depolanan enerjinin serbest kalmasıdır. Radyasyon, madde üzerine düştüğü zaman enerjisinin bir kısmı soğurulabilir ve daha uzun dalga boylarında ışık olarak tekrar yayınlanabilir. (Stoke’s Kanunu). Bu lüminesans yöntemidir. Yayılan ışığın dalga boyu lüminesans maddenin karakteristiğidir. Genellikle lüminesans maddeyle birçok çalışması görünen ışığın

yayımıyla ilgilidir fakat ultraviyole ya da kızılötesi (infra-red) gibi diğer dalga boylarında da yayınlanabilir. Radyasyon enerjisini depolama yeteneği lüminesans dozimetrede önemlidir ve genellikle aktivatörlerin varlığıyla ilgilidir. (örneğin, safsızlık atomları ve yapısal kusurlar) Çizelge 1.2. lüminesans olayının bazı çeşitlerini ve uyarma yöntemlerini gösteriyor (Furetta ve ark., 1998).

Çizelge 1.2. Lüminesans olayı ve uyarma metodları Tugay (2008).

Lüminesans Olayı	Uyarma Yöntemleri
Biolüminesans	→ Biyokimyasal reaksiyonlardan olan enerji
Katodölüminesans	→ Katod ışınları
Kemilüminesans	→ Kimyasal reaksiyonlardan olan enerji
Elektrolüminesans	→ Elektrik alanı
Fotölüminesans	→ Optiksel fotonlar (UV, görünür ve infrared ışığı)
Piezölüminesans	→ Basınç (10 ton m^{-2})
Tribölüminesans	→ Sürtünme
Radyölüminesans	→ İyonlaştırıcı radyasyon
Sonölüminesans	→ Ses dalgaları
Floresans	→ İyonlaştırıcı radyasyon, UV, görünür ışık
Fosforesans	
Termölüminesans	

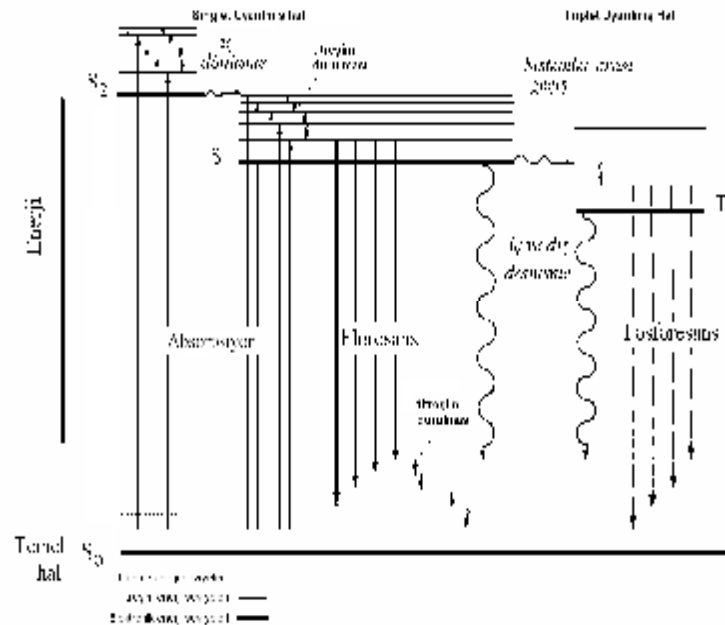
1.1.1 Floresans ve Fosforesans Teorisi

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan fotölüminesans ile ifade edilir. Sonradan görüleceği gibi, floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans hemen yok olan ($<10^{-5}\text{s}$) bir lüminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir bir süre kadar, genellikle birkaç saniye veya daha uzun, ışımanın sürmesine sebep olur. Bir çok durumda, floresans veya fosforesans olarak foto lüminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır.

Floresans basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 ve 589 nm lik dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. 10^{-5} - 10^{-8} s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın absorplanan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi *rezonans ışıması* veya *rezonans floresansı* olarak bilinir.

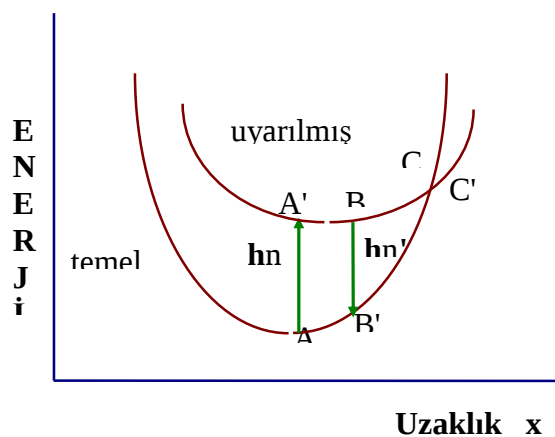
Birçok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans veya fosforesans bantları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma stokes kayması olarak ifade edilir.

Uyarılmış elektronik; halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir . Triplet bir halde sistemler arası geçişten, sonra, iç veya dış dönüşüm veya fosforesans ile biraz daha sönüm olabilir. Bir triplet $\rightarrow$ singlet geçişi singlet $\rightarrow$ singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkündür; bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, emisyonu göre 10^{-4} s den 10s ye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ışınlanma kesildikten sonra biraz daha sürebilir.



Şekil 1.2. Floresans ve fosforesans olay

Fosforesans ve bozunması (decay) ile ilgili görüşler hem konfigürasyonel enerji diyagramı hem de enerji band modeline dayandırılarak açıklanmıştır. Bu farklı enerji diyagramlarına bağlı olarak iki temel bozunma modu gözlenmektedir. Şekil 1.3 de hiç bir tuzaklanmış elektronun olmayacağı temel ve uyarılmış (eksite) seviyelere ait konfigürasyonel enerji diyagramını göstermektedir.



Şekil 1.3. Temel ve uyarılmış seviye için konfigürasyonel enerji diyagramı

1.1.2 Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin luminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; luminesans olurken bu faktörler, emisyon şiddetini de belirler.

1.1.3 Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak luminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşıp. Önemli derecede, floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir.

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{oa} + k_a}$$

k_f = floresans	bağıl hız sabiti
k_s = sistemler arası geçiş	“ “
k_{dd} = dış dönüşüm	“ “
k_{id} = iç dönüşüm	“ “
k_{oa} = ön ayrışma	“ “
k_a = ayrışma	“ “

Floresansta 250 nm'den daha küçük dalga boylarındaki ultraviyole ışınların absorpsiyonun sonucu floresansın nadiren olduğunu bilmek önemlidir. Çünkü bu tür ışımlar, önayırışma ve ayrışma ile uyarılmış halin sönümüne sebep olmaya yetecek kadar enerjilidir. Örneğin, 200 nm'lik bir ışın yaklaşık 140 kcal/mol'e karşılık gelir; birçok organik molekül bu büyüklükteki enerjiler ile kopartılabilecek bazı bağlara sahiptir. Sonuç olarak, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi sebebiyle olan floresans nadiren gözlenir;

bunun yerine, böyle emisyon, daha az enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile sınırlıdır.

1.1.4. Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi

Floresansın en düşük enerjili geçişi $\pi \rightarrow \pi^*$ tipi olan bileşiklerde, en düşük enerjili geçişi $n \rightarrow \pi^*$ tipi olan bileşiklerden daha fazla olduğu gözlenmiştir; yani, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi için kuantum verimi daha büyüktür. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili olan daha büyük kuantum verimi iki yolla gerçekleşebilir. Birincisi, bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişin molar absorpsiyon katsayısının normal olarak bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişininkinden 100 ile 1000 kat daha büyük olmasıdır. Bu büyüklük her iki yöndeki geçiş olasılığının bir ölçüsünü gösterir. Böylece, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili ömür daha kısa (bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için olan $10^{-5} - 10^{-7}$ s ile karşılaştırıldığında $10^{-7} - 10^{-9}$ s kadar) ve Eşitlik deki k_f daha büyüktür.

1.1.5. Floresans ve Yapı

En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil grupların veya fazla sayıda konjüge çift bağlı yapıları içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.

1.1.6. Derişim Etkisi

Floresans şiddeti F , düşük derişimlerde derişim ile orantılıdır. $F=KC$

Yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterir.

Bir uyarma spektrumu, uyarma dalgaboyu değiştirilirken, sabit dalgaboyunda lüminesansın ölçülmesiyle elde edilir. (aynı şartlarda elde edilen absorpsiyon spektrumu ile aynıdır). Floresans ve fosforesans spektrumları dalgaboyunun bir

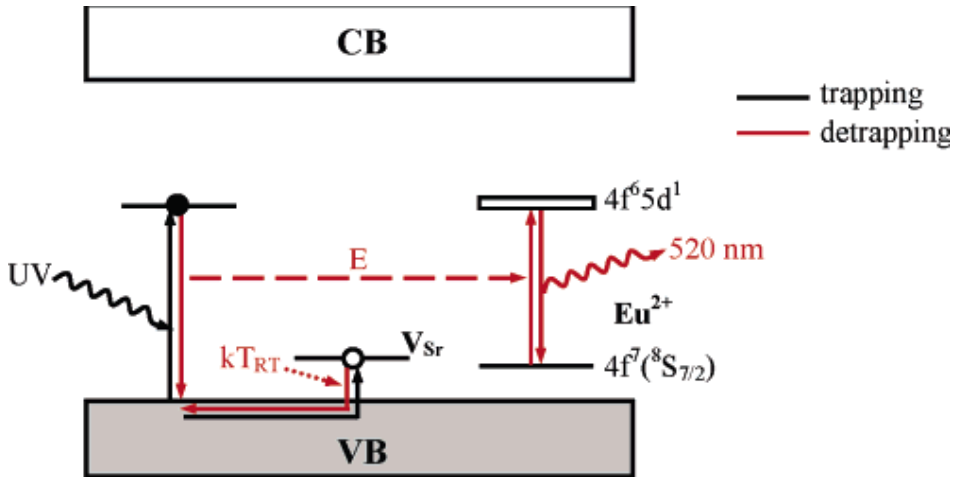
fonksiyonu olarak emisyon şiddeti kaydedilirken sabit dalgaboyunda uyarılmayı kapsar.

1.2. Lantanit Katkılı Aluminatlarda (SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 ve BaAl_2O_4) Fosforesans Mekanizması

SrAl_2O_4 : $\text{Eu}^{2+};\text{Dy}^{3+}$ ve $\text{Ca Al}_2\text{O}_4$: $\text{Eu}^{2+};\text{Dy}^{3+}$ ün uzun ömürlü luminesansların özellikleri ilk kez Matsuzawa ve arkadaşları tarafında rapor edilmiştir. Eu^{2+} 5d-4f geçişinden dolayı bir yayınıma yol açan yeniden birleşme merkezidir. Bu daha önce Abbruscato tarafından önerilen mekanizmaya dayanmaktadır. Eu^{2+} nin 5d haline uyarımı sonrasında bir boşluk değerlik bandından serbest bırakılır ve sonra Dy^{3+} tarafınan tuzaklanır. Termal olarak aktifleşmiş Dy^{4+} tarafından salınan boşluk Eu^{+} ile birleşir ve uzun ömürlü luminesansa yol açar. Bu mekanizma termoluminesans parıldama pikleriyle Nakazawa, Machida, Yamamoto ve Matsuzawa tarafından desteklenmiştir. Sonra pek çok makalede geçerliliği hakkında sorgulanmadan alınmıştır. Matsuzawa ve ark. nin yaptığı çalışmadan beri aynı anda Eu^{2+} ve Dy^{3+} yardımcı katkılı yoğun ve uzun ömürlü lüminesans özelliği sergileyen pek çok başka bileşik bulunmuştur. BaAl_2O_4 , $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ve $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bunlara örnek olarak verilebilir. Bu bileşiklerin hepsinde mekanizmayı açıklamak için Matsuzawa ve ark. nin modeli kullanılmıştır. Termoluminesans, electron paramanyetik rezonans(EPR) ve fotoiletkenlik yardımıyla bu mekanizmayı izah eden deneylerin hepsi mekanizmayı desteklemek için yorumlanmıştır. Hölsa ve meslektaşları bu mekanizmadaki bazı şeylere katılmamıştır. Bu kısımlar Eu^{+} ve Dy^{4+} (veya Nd^{4+}) geçerli argümanlar ile kabul edilemez bulmuşlardır. Çok yakın zamanlarda Qi ve ark. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ üzerine XANES spektroskopi çalışmaları yaptı. Sonuç ne Eu^{+} nede Dy^{4+} varlığını orataya çıkarmadı. Bu da uzun ömürlü lüminesans mekanizmasının hala sorgulanmaya açık olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu arada Matsuzawa ve ark. nin mekanizması elektroluminesans fosforları CaGa_2S_4 ve SrGa_2S_4 ın Eu^{2+} 5d-4f lüminesans sönümlenmesini açıklamada popolarite kazanmıştır. Najafov ve ark. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ sönümlenmesi için

Eu^{2+} den bir boşluğun değerlik bandına salınması şeklinde olduğu sonucuna varmıştır. Sonra Chartier ve ark. CaGa_2S_4 : Eu^{2+} için aynı mekanizmayı önermiştir. Daha sonra Dorenbos ve ark. bu mekanizmaya dayanarak kendi mekanizmasını öne sürmüştür Dorenbos (2005).

Dorenbos tarafından son kez gösterildiği üzere, öne sürülen Eu^{+} 'nin son $4f^7 5d^1$ elektronik konfigürasyonu ile $\text{VB} \rightarrow \text{Eu}^{+2*} (4f^6 5d^1)$ geçişi yanlış bir boşluk durumu üzerine kurulmuştur. Bu dezavantajları yüzünden Matsuzawa modeli, Beauger ve Aitasalo tarafından modifiye edilmiştir. Her iki düzenlemede de Eu^{+2} 'nin foto uyarılmasının bilinmeyen bir orijinden veya temel durumda enerji seviyelerindeki oksijen boşluğu kaynaklı belirli hata seviyelerinde sıkışmış elektronun geri dönüşünden kaynaklı enerji aktarımlarıyla gerçekleştiği varsayılır. Bu hata seviyeleri UV uyarılması altında, değerlik bandının azalması yüzünden meydana gelir ve boşlukların katyon boşluklarında tuzaklanmasıyla sonuçlanır. Böylece, foto iletkenlik ölçümünden yola çıkılarak oluşturulan tuzaklama süreci korunur. Clabau (2007).



Şekil 1.4. Beauger tarafından $\text{Sr Al}_2\text{O}_4$: Eu^{2+} için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması

Son zamanlarda $\text{Sr Al}_2\text{O}_4$: Eu^{2+} , Dy^{+3} sisteminde EPR ölçümlerinden gözlemlendiğine göre Eu^{2+} katyon konsantrasyonu UV ışınları altında azalıp ışınlama durdurulduğu zaman artmaktadır. Gözlem, Beauger, Aitasola ve arkadaşlarının

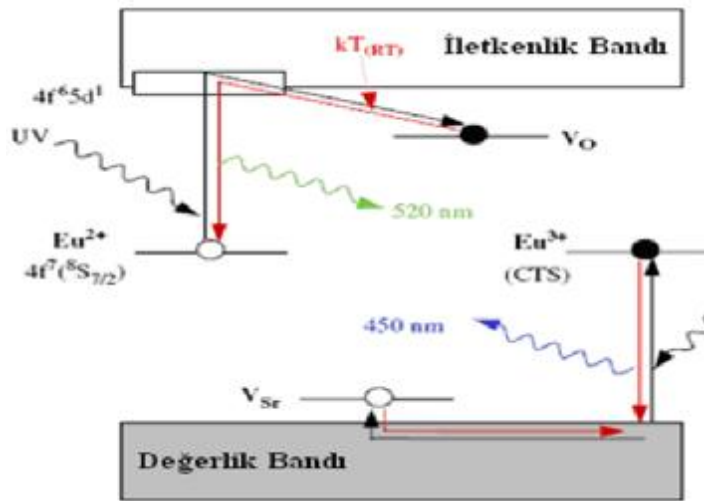
savunduğu enerji transfer sürecini desteklemez. Bu durum $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy 'nin fiziksel özelliklerini açıklayan yeni bir fosforesans mekanizmasının önerilmesine yol açmış ve önermesi literatürde rapor edilmiştir. Şekil 1.5.'de görülen mekanizma aşağıdaki gerçeklere dayanmaktadır. Clabau (2007).

(a) Eu^{2+} katyonlarının d-blok seviyeleri iletim bandının alt kısmı ile kısmen üst üste çıkarılır (varsayımsal bir bileşim $\text{Sr}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$ için yapılan elektronik bant yapı hesaplarına göre).

(b) Eu^{2+} 'nin f7 temel durumu XPS nin önerdiği yasak bant boşluğunun ortasında uzanır.

(c) Eu^{2+} katyonları ışınla uyarılma durumunda oksitlenebilir çünkü hem Eu^{2+} hem de Eu^{+3} türleri oksitlerde kararlıdır.

(d) Eu^{2+} katyon konsantrasyonu UV ışınması altında değişebilir. Bu noktada, belirtmek gerekir ki; Eu^{+2} 'nin 5d seviyeleri ve Eu^{2+} 'nin $4f^7$ temel hal durumu Dorenbos tarafından deneysel analizlere göre önerilen bilgiler ile örtüşmektedir



Şekil 1.5. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ve yardımcı katkılanmış türevlerinin fosforesans mekanizması .
(Kırmızı ve siyah oklar tuzaklama ve tuzaklanmanın bozunması süreçlerini temsil etmektedir) (CTS: yük taşıyıcı hali) Clabau (2007).

SrAl_2O_4 ve $\text{Sr Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{+3} için geliştirilen fosforesans mekanizmanın aslı şu şekilde özetlenebilir; UV uyarımı altında, elektronlar işgal edilmiş Eu^{2+} 4f seviyelerinden boş olan 5d seviyelerine ve iletkenlik bandına geçirilirler ve bazıları boş fotonlarla üretilmiş Eu^{+3} katyonlarındaki konumlarda yer alan oksijen

boşluklarında (V_O) tuzaklanırlar. Tipik olarak, $SrAl_2O_4$ 'deki oksijen boşluğu seviyeleri, oksijen boşluğunun çevresindeki Al^{+3} iyonlarının sp^3 orbitaline karşılık gelecektir (Şekil 1.5).

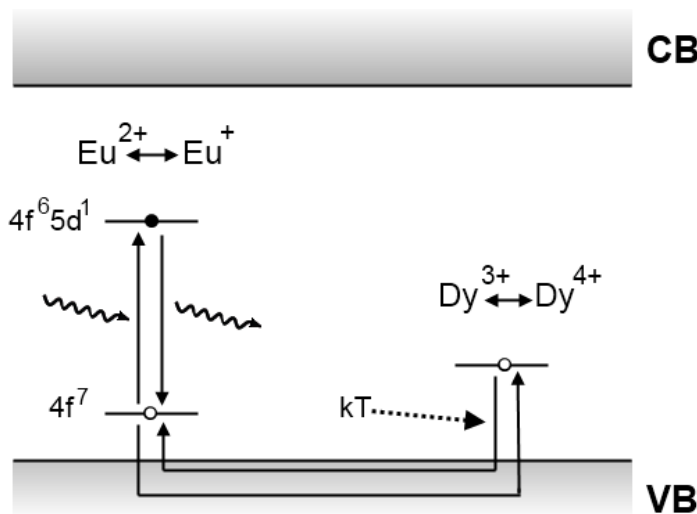
Eu bölgelerinde ısı olarak aktive edilmiş radyoaktif yeniden birleşme $SrAl_2O_4:Eu$ ve $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ sistemlerinde 520nm de karakteristik yeşil lüminesans oluşumuna yol açar. Bu aşamada, tuzak içeren lüminesans merkezindeki yakınlığa rağmen, 4f orbitallerinin büzülmüş doğasından dolayı elektron tuzağından oksitlenmiş durumdaki europium katyonuna doğru hiçbir direkt yeniden birleşme yer almamıştır. Bahsedilen modelde $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 'nin boşluk iletkenliği, Mössbauer deneylerinde belirtildiği gibi, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ içinde azalmadan kalan çökelmiş Eu^{+3} katyonlarına atfedilir. UV uyarılması altında, yük transferi iletim bandının üst kısmından temel haldeki Eu^{2+} katyonlarını oluşturmak üzere Eu^{+3} katyonlarına doğru gerçekleşir. Termoluminesans piklerinin spektrum analizi değerlik bandı içinde oluşan boşlukların katyon boşluk seviyelerinde tuzaklandığını gösterir (örneğin, her katyon boşluğunu çevreleyen yalın çift oksijen atomunun seviyeleri). Tuzaklardan kurtulan boşluklar 450 nm'deki yayınımla oluşan foto-üretilmiş Eu^{2+} iyonlarındaki elektronlarla birleşecektir. Hava ortamında europium katyonlarıyla hazırlanan $SrAl_2O_4:Eu$ 'nun düşük sıcaklık lüminesans spektrum örnekleri sadece 450 nm'de pik verirken, indirgen atmosfer koşullarında pişirilmiş örneklerin yayınım değeri 520 nm çıkmaktadır Clabau (2007).

1.2.1.Önerilen uzun ömürlü lüminesans mekanizmaları

Yük taşıyıcılar elektronları yavaş yavaş tuzaklardan yayarlar , sonra yük taşıyıcılar aktivatörlere geri dönerler ve lüminesans oluşur. Tabii bazı araştırmalar tarafından tuzak derinlikleri hakkında bilgi elde etmek için termoluminesans eğrilerini incelenmiştir. Fakat tuzakların ve yük taşıyıcıların doğası ve kaynağı hala net değildir. Ancak 1996 dan beri, çok temel modellerden çeşitli tür ve derinliklerdeki multi fonksiyonel tuzaklı sistemlere kadar dizilen farklı mekanizmalar önerilmiştir. Eeckhout (2010)

1.2.1.1. Matsuzawa modeli:

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ in keşfini ilan eden meşhur makalede, Matsuzawa ve ark. sıradışı uzun süreli lüminesansın kaynağını açıklamaya çalışmıştır. Modelin şematik resmi Şekil 1.6 gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Matsuzawa ve ark. tarafından $\text{Sr Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması

Bu modelde boşluklar esas yük taşıyıcıları kabul edilmiştir. Bu kabul Abbruscatonun yardımcı aktivatör içermeyen önceki ölçümlerine dayanmaktadır, aynı zamanda bu madde zayıf ışıma göstermektedir. Abbruscato bu sonucu Hall'ın ölçümlerinden elde etmiştir. Abbruscatonun çıkardığı sonuca göre esas yük taşıyıcıları valans bandındaki boşluklar olmalıydı. Sr^{2+} boşluklarının bu boşluklar için tuzak görevi gördüğünden şüphelenmiştir. Ayrıca Matsuzawa ve ark. boşlukların esas yük taşıyıcılar olduğunda destekleyen düzgün olmayan aydınlatma fotoiletkenliği ölçümlerini yapmıştır.

Matsuzawa Abbruscatonun önerdiği modeli nadir toprak elementlerinin oranını açıklamak için geliştirmiştir. Eu^{2+} bir foton ile uyarıldığı zaman bir boşluk valans bandından kaçabilir, böylelikle bir Eu^+ iyonu oluşur. Boşluk Dy^{3+} tarafından yakalanır, böylece Dy^{+4} iyonu oluşur. Bir süre sonra termal enerji tuzaklanmış boşlukların tekrardan valans bandına dönmesine sebep olur. Oradan Eu^+ iyonuna

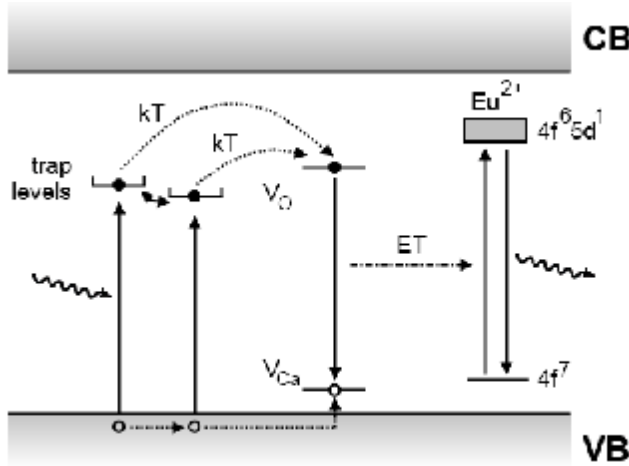
geri taşınabilir. Fotonların yayınımları ile Eu^{2+} kararlı haline döner. UV ışığa maruz bırakıldığında Eu^{2+} nın uyarılması $4f \rightarrow 5d$ geçişi ile meydana gelir fakat ev sahibi kristal uyarılmaz.

Fotoiletkenlik ölçümlerinin sonuçları açık bir şekilde belirtir ki $4f$ kararlı hal seviyesindeki oluşmuş boşluklar termal olarak valans bandına serbest bırakılır. Bu süreçte Eu^{2+} , E^+ ya dönüşür. Eu^{2+} nın $4f$ kararlı hal seviyesinin ΔE derinliği şu şekildedir: valans bandındaki termal dengede Eu^{2+} ve serbest boşluk arasındaki boşluklar için Fermi düzeyi herhalde Eu^{2+} ile valns bandının ortasında yer almaktadır. Bu nedenle serbest boşlukların sayısı $\exp(-\Delta E/2kT)$ ile doru orantılı olmalıdır. Fotoiletkenlik artışı için gözlenen aktivasyon enerjisi sıvı azot sıcaklığında $0,03\text{eV}$ dir. Sonra ΔE $0,006\text{eV}$ dir. Serbest bırakılmış boşluklar valans bandına göç eder ve Dy^{3+} iyonu tarafından tuzaklanır bu yüzden Dy^{4+} ya dönüştüğü kabul edilir. UV sonrasında uyarılma kesilir, boşluk tekrardan termal olarak uyarılır ve valans bandına serbest bırakılır. Tuzak seviyesinin derinliği $0,65\text{eV}$ dir. Boşluk uyarılmış Eu^{2+} e göç eder ve Eu^{2+} tarafından yakalılır. Bu yüzden tekrardan birleşme meydana gelir, fosforesans olur. Özet olarak $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ boşluklardan kaynaklanan fotoiletkenlik mekanizması ile ve tuzaklar ve boşlukların termal yayınımları ile yorumlanır. Dy^{3+} iyonu bir yardımcı aktivatör olarak sistemde tuzak boşluğu olarak görev yaptığı şeklinde ve oda sıcaklığında termal yayınım hızına bağlı uygun derinliğe yerleşmiş son derece yoğun tuzak düzeyi oluşturduğu şeklinde tanımlanır. Eeckhout (2010) ve Matsuzawa (1996).

1.2.1.2. Aitasalo modeli

2003 de Aitasalo ve ark. Matsuzawadan oldukça farklı bir model önermiştir Şekil 1.7. Bu modelde valans bandından elektronlar direk olarak belli olmayan bir kaynağın tuzak düzeyine uyarılır. Bu yolla yaratılan boşluklar Ca boşluklarına (" V_{Ca} Kröger-Vink notasyonunda) göç eder ve orada yakalanır. Elektron tuzak düzeyinden termal enerji ile çıkarılıp uzaklaştırılır ve oksijen boşluğunda son bulur. Böylelikle iletkenlik bandı oksijen boşuk düzeylerinin çok altında yer alır ve iletkenlikbandına termal olarak geçişlere imkan sağlar. Aitasalo ve ark. elektronlar ve boşluklardaki

enerji direk olarak europiyum iyonlarına enerji transferi sayesinde verildiğini kabul etmişlerdir.



Şekil 1.7. Aitasalo ve ark. tarafından $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için önerilen uzun ömürlü luminesans mekanizması

Hölsä ve meslektaşları bu modeli çeşitli sebeplerle açıklamıştır. Birinci olarak Matsuzawa modeli yardımcı katlı içermeyen $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ yi gözardı etmiştir. Bu yüzden artı üç yüklü nadir toprak yardımcı katkıları için bir modele ihtiyaç duymıştır. Aitasalo ve ark. letis hatalarının sayısını arttırarak önerdikleri yardımcı katkı etkisini açıklamıştır çünkü artı üç yüklü lantanit iyonları artı iki yüklü toprak alkali iyonlarının yerlerini doldurur buda yük telafisi için kendiliğinden hata oluşmasını sağlar. Bu aynı zamanda uzun ömürlü lüminesans için materyale Sm^{+3} ilavesinin neden zararlı olduğunda açıklar. Çünkü hazırlama sırasında Sm^{+3} Sm^{2+} ye indirgenir, böylelikle katyon boşlukları ortadan kalkar ve tuzak boşluğu olarak davranır.

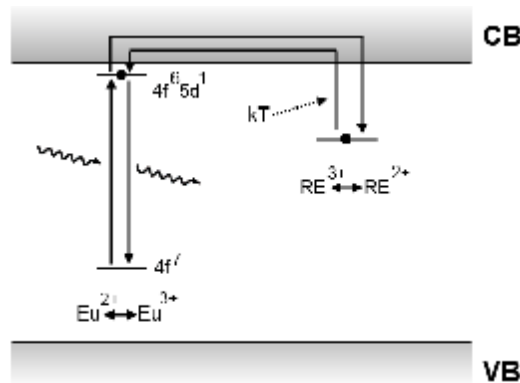
Aitasalo ve ark. son gözlemleri ile yeni bir lüminesans mekanizması önermek için cesaretlenmiştir. Bu gözlemde $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ UV ve görünür ışık altında çalışması mavi bölgede ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ den dolayı geniş band lüminesansını gözlemlemiştir. Görünür bölge uyarımı için 530 nm civarında bulunan bu ışık artı bir yüklü Eu^+ oluşturabilmek için yeterince büyük bir enerji

değildi. 530 nm deki iki fotonun derin tuzaklar vasıtasıyla uyarılmış hal absorbsiyonunu, sıg tuzaklarda electronların tuzaklanması takip eder.

Matsuzawa modeli tuzaklanmış yük taşıyıcılarının Eu^{2+} ile sağlandığını savunmuşlardır fakat bu kadar düşük bir enerjiyle bunu nasıl yapılacağını açıklayamamışlardır Eeckhout (2010) ve Aitasalo (2001).

1.2.1.3. Dorenbos modeli

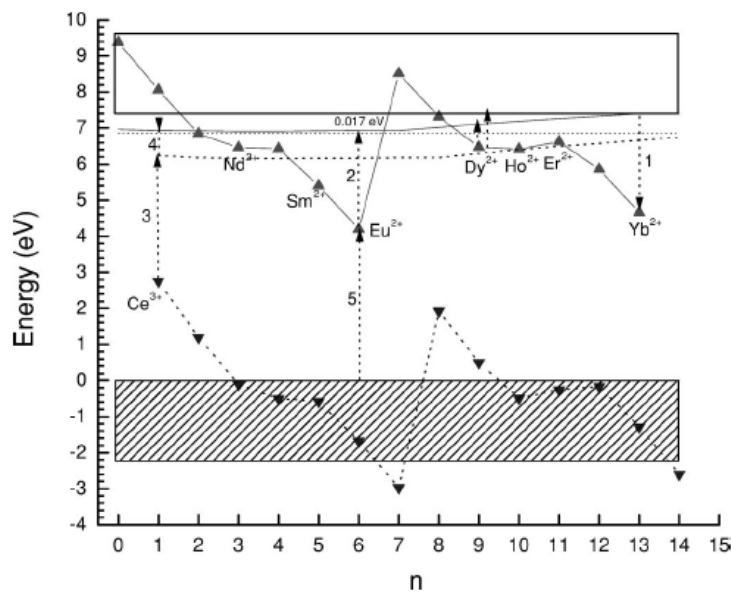
Dorenbos uzun ömürlü lüminesans ve skintilatör fizik uygulamaları ile inorganic bileşiklerdeki lantanitlerin enerji seviyelerini tanımlamak için büyük bir efor saf etmiştir. Daha önce Aitasalo ve ark. nın bahsettiği Eu^+ ve Dy^{4+} ün aluminat ve silikatlarda varlığının ihtimal dışı olduğu konusunda aynı fikirde paylaşmıştır. İkinci olarak uyarım sonrası Eu^{2+} nin temel halindeki varsayılan boşluğunun hatalı bir mantığa dayandığına dikkat çekmiştir. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı Bloch halinde delocalize olmuştur ve değerlik bandında bir elektronun değerlik badından iletkenlik badına ekzitasyonu gerçek boşluk(real hole) olarak götürür. Europium un 4f hali uyarım sonrasında bu boşluk(real hole) bir gerçek boşluk olarak yorumlanmamalı bu boşluk electron kabul etmketedir. Dorenbos, Abbruscato ve Matsuzawa nın boşluk iletimi gözlemleri ile ikna olmamıştır. Bu problem Matsuzawa modelinin farlı bir modelle sunulması konusunda 2005 de Dorenbosu cesaretlendirmiştir.



Şekil 1.8. Dorenbos ve ark. tarafından aluminatlar ve silikatlar için önerilen uzun ömürlü lüminesans mekanizması

Matsuzawa modelindeki gibi artı iki yüklü europium iyonundaki elektronlar uyarılır. Sonra artı iki yüklü europiumun 5d düzeyi iletkenlik bandını çok yakınında kalır, bu uyarılan elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına uyarılır, sonra artı üç yüklü nadir toprak yardımcı katkıları tarafından yakalın ve artı iki yüklenmesini sağlar. Termal enerji tuzaklanmış elektronu serbest bırakır, sonra lüminesans merkezine ulaşarak birleşir. Bu mekanizma esasında Matsuzawanın önerdiği ile aynı fakat Eu^+ ve RE^{4+} varlığını gerektirmiyor. Ancak yardımcı katkı işermeyen uzun ömürlü luminesansı da açıklayamamıştır.

İnorganik bileşiklerdeki lantanik düzeylerinin bulunudeği yer ile ilgili önceki yaptığı araştırmalarına dayanarak, Dorenbos SrAl_2O_4 daki Dy^{2+} nin (Dy^{3+} in electron yakalaması sonrasında) enerji düzeyi iletkenlik bandının yaklaşık 0.9 eV altında bulunduğu sonucuna varmıştır buda $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ içinde bulunan tuzak derinliği ile aynı düzene sahiptir. Dorenbos modeli aynı zamanda Sm^{3+} ve Yb^{3+} ün kuvvetli bir şekilde uyarım sonrasında söndüğünü açıklamıştır. Önceki çalışma Sm^{3+} ve Yb^{3+} ün düzeylerinin Dy^{2+} ve Nd^{2+} gibi diğer artı iki yüklü nadir toprak iyonlarının çok altında bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar gösterir ki oda sıcaklığında salınamayacak kadar aşırı derinlerdedir Eeckhout (2010) ve Dorenbos (2005).

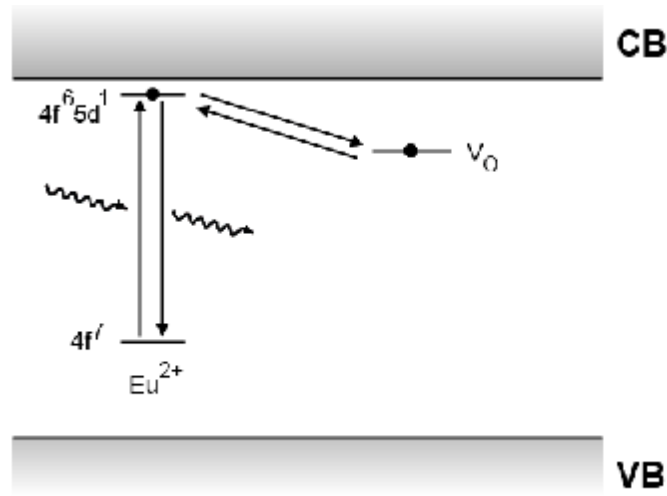


Şekil 1.9. SrAl_2O_4 da lantanit düzeylerinin şeması Dorenbos (2005).

1.2.1.4. Clabau modeli

Aynı dönemlerde Dorenbos gibi Clabau ve ark.da mevcut uzun ömürlü lüminesans mekanizması gözden geçirdi ve bir düzeltmeye ihtiyaç olduğunu bulmuştur. Dorenbos ile aynı nedenle Matsuzawa modelini kabul etmemiştir. Ayrıca ikiside elektro paramanyetik rezonans(EPR) dan bahsetmiştir ki bu ölçümler uyarım esnasında Eu^{+2} konsantrasyonunun zaldığını göstermiştir. Uyarım kesildikten hemen sonrada esnasında Eu^{+2} konsantrasyonunda bir artış görülmektedir. Eu^{+2} nin tuzaklama prosesine katılması gerektiği sonucuna vardılar, buda Aitasalo tarafından önerilen tuzaklama sonrası Eu^{+2} ye enerji transferi fikrini çürütmüştür.

Clabau ve ark. tarafından sunulan model Şekil 1.10. da gösterilmiştir. Bu da Dorenbos modeline benziyordu ama bazı önemli farklar vardı. Birinci olarak iletkenlik bandına elektron göçü olmamalıydı. Tuzaklar ve lüminesans merkezi arasındaki elektronların transferinin direk transfer ile olduğuna inanmıştır, buda europiyum ve letis hatalarının arasında yakınlık gerektirir. Bu varsayım UV uyayırımı altında $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fotoiletkenlik ölçümlerine dayanır, bu da 250K e kadar artar ve sonuç olarak 300K de bir plato fazına ulaşır, bu sıcaklık civarında serbest olamayan yük taşıyıcılarını ortaya çıkarır. Buna rağmen 300K civarında termolüminesans ölçümleri bu sıcaklıkta de-trapping sürecinin varlığını açıkça gösterir. Bundan Clabau ve ark. tuzaklar ve lüminesans merkezi arasındaki etkileşim iletkenlik bandı vasıtasıyla orataya çıkmadığı sonucuna varmışlardır.



Şekil 1.10. Clabau ve ark. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için önerilen uzun ömürlü lüminesans mekanizması

Dorendos mekanizmasından ikincil farkı, tuzaklar yapısıdır. yardımcı katkı olmayan ve yardımcı katkı Dy^{3+} lü $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ lerin ışıltama eğrilerinin kıyaslanması ile Clabau ve ark. piklerle ilgili boyut ve konumların birbirinden farklı fakat şekil olarak çok benzer olduğunu bildirmiştir. Bu yüzden yardımcı katkılama ile tuzakların kimyasal yapısının bozulmadığı sonucuna varmıştır. Bu da onları oksijen boşlukları başta olmak üzere letis hatalarının $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ deki tuzaklar gibi davrandığı düşüncesine itmiştir. Yardımcı katkı olarak kullanılan lantanitlerin etkisi oksijen boşluklarının üzerindeki stabilize etkileri ile açıklanır. Daha düşük bir iyonlaşma potansiyelinin yardımcı katkıların oksijen boşluklarını daha güçlü etkilemesine sebep olacağından, ve dolayısıyla tuzak derinliğini artacağından nadir toprak elementlerinin iyonlaşma potansiyelleri bu stabilizasyon boyutu ölçümü için kullanılır. Aslında $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ lantanitlerle katkılандığında iyonlaşma potansiyelinin azalması ile ışıltama süresi kısaltır. Farklı lantanitlerin giderek artan bir iyonlaşma potansiyeli ile lantanitler katkılандığı zaman ışıma süresi kısalır.

1.2.2. Yardımcı katkıların rolü

Europiyum katkılı alimünatların birçoğunun fosforesans bozunma zamanları uygun bir lantanit (Ln^{3+}) ile yeniden katkılanarak oldukça uzatılabilir. Tekrar

katkılanmamış $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ ve yeniden katkılanmış $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ 'lerin bozunma süreleri aşağıdaki sıralamaya göre artar:

$$\text{Y} < \text{Gd} < \text{yardımcı katkı içermeyen} < \text{Er}^{3+} < \text{Ho}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Dy}^{3+}$$

Yardımcı katkıların fosforesansın bozunma zamanını nasıl etkilediğini anlamak önemlidir. Bu ilavelerin rolünden bahsetmek için aşağıda tartışılan iki hipotez öne sürülmüştür. Dorenbos'a göre, ışık uyarımıyla üretilmiş elektronlar Dy^{3+} iyonları tarafından hapsedilerek, Dy^{3+} bileşiğini Dy^{2+} 'ye indirgemişlerdir.

Aslında Dorenbos, Ln^{2+} iyonlarının seviyelerini SrAl_2O_4 'ün iletken bant ve valans bantlarına göre yerleştirme çabası içinde; birçok oksitin optik soğurma ve luminesans uyarımlarını analiz etmiştir. Bu araştırmaya göre (Şekil 4.10), Dy^{2+} 'nin 4f10 temel seviyesi termoluminesans ölçümlerden türetilmiş tuzaklanma derinliklerine benzer şekilde, iletim bandının taban kısmından ~9 eV aşağıda olacak şekilde konumlanmalıdır. Dorenbos modeli, çift değerlikli türlerinin enerjilerinin iletim bandının taban kısmından yaklaşık 1 eV değerinde üstünde olduğu Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} ve Er^{3+} yardımcı katkılarına kadar genişletilebilir Clabau (2007) ve Dorenbos(2005)

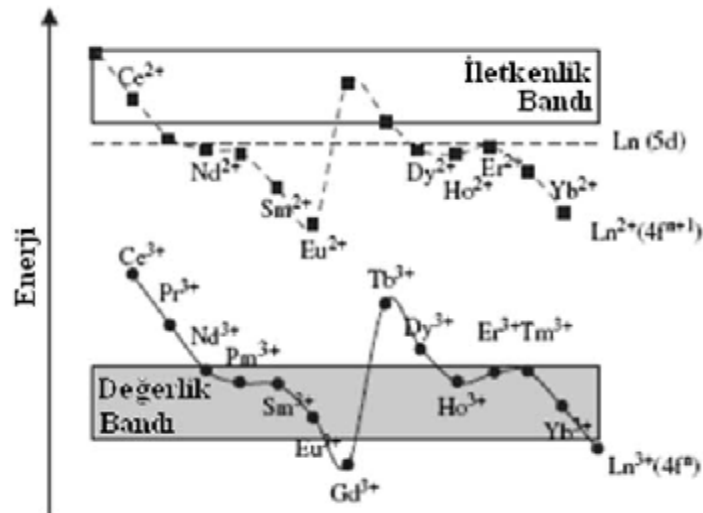
$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , B^{3+} türevleri fosforesans olayı üzerinde yeni açılım ve ilgi alanlarına yol açmıştır. Günümüz mevcut fosforesans malzemeleri 6 ana gruba ayrılabilir. Aşağıda her birinin açıklayıcı örnekleri görülmektedir Clabau (2007).

Bir saatden fazla ışıldayabilen fosforlar

(a) aluminatlar $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (yeşil), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (mavi), $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (yeşil), $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (yeşil), $42 \text{ CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (eflatun), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ (yeşil), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+})$ (yeşil), $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (mavi), $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (yeşil), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (yeşil), $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (mavi), $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (mavi), $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (mavi), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (indigo)

(b) silikatlar $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (mavi), $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (maviden yeşile), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (mavi), $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (mavi), $\text{MgSiO}_3:(\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}), \text{Dy}^{3+}$ (kırmızı), $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ (turuncu), $\text{CdSiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ (pembe)

- (c) aluminasilikat $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{+3}$ (mavi), $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{+3}$ (yeşil), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{+3}$ (eflatun), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:(\text{Ce}^{+3},\text{Mn}^{2+})$ (sarı), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{+3}$ (mavi)
- (d) diğer oksitler $(\text{Zn},\text{Mg})\text{Ga}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ (green), $\text{MO}:\text{Eu}^{+3}$ (turuncudan kırmızıya), $\text{SrO}:\text{Pb}^{2+}$ (eflatun), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ (red), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+},\text{Ga}^{+3}$ (kırmızı), $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+},\text{Yb}^{+3}$ (kırmızı)
- (e) oksisülfürler $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{+3},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ (turuncudan kırmızıya), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{+3}$ (turuncu / kırmızı), $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tm}^{+3}$ (sarı /turuncu)
- (f) sülfürler $\text{ZnS}:\text{Cu}^{+},\text{Co}^{2+}$ (yeşil), $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{+3}$ (red), $\text{CaS}:\text{Bi}^{+3},\text{Tm}^{+3}$ (mavi), $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Ho}^{+3}$ (sarı) Clabau (2005).



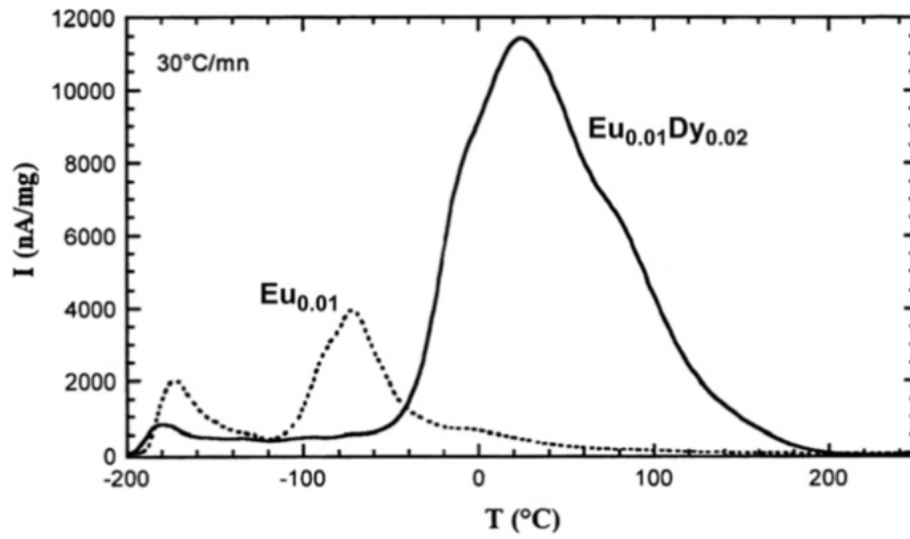
Şekil 1.11. SrAl_2O_4 sisteminde üç değerlikli ve iki değerlikli lantanit katyonlarının fn and $fn+1$ temel durumlarının değişkenliğinin şematik gösterimi Clabau (2007).

Benzer olarak, Sm^{+3} ve Yb^{+3} gibi üç değerlikli lantanitler, Ln^{+3} , iyonları, 2eV'tan daha büyük tuzak derinlikleriyle ($4f_6$ ve $4f_{14}$ durumları ile iletken bandın 2 eV'tan daha fazla altında kalmalıdır) ve dolayısıyla, daha zayıf fosforesans performansı ile karakterize edilmişlerdir. Bu modelin üç temel yetersizliği vardır.

Birincisi, önceden katılanmamış $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 'nin 1 saatten uzun süren iç fosforesansını bu modelde yardımcı katkısız bir tuzak olmaması sebebiyle

açıklayamamasıdır. İkincisi, Dy^{+2} , Nd^{+2} , Ho^{+2} , Er^{+2} gibi iki değerli katyonların oksitler içinde kimyasal olarak kararlı olmamasıdır. Üçüncüsü, $SrAl_2O_4$: % 1 Eu^{+2} ve $SrAl_2O_4$: % 1 Eu^{+2} , % 2 Dy^{+3} termo-lüminesans piklerinin özelliklerinin yardımcı katkılama sırasında tuzağın kimyasal yapısının değişmediğini önerecek şekilde birbirleriyle benzer çıkmasıdır Clabau (2007).

Bu fosforesans mekanizmasında, belirli Ln^{+3} iyonlarıyla yardımcı katkılamaya bağlı fosforesans bozunma zamanındaki uzama, katkılanan katyonlar ve oksijen boşlukları arasındaki etkileşimin sebep olduğu önceden var olan elektron tuzaklarının kararlı hal almalarından kaynaklanır. Bu, $SrAl_2O_4$: % 1 Eu^{+2} ,den $SrAl_2O_4$: % 1 Eu^{+2} , % 2 Dy^{+3} ,ye geçerken elektronların yeniden tuzaklanmasına atfedilen sadece geniş piklerdeki enerji kaymasıyla tutarlıdır.



Şekil 1.12. 5 dakika süreyle 254 nm’de uyarılan $SrAl_2O_4$:Eu (%1) ve $SrAl_2O_4$:Eu (%1), Dy (% 2)’ye ait termolüminesans eğrileri Clabau (2007).

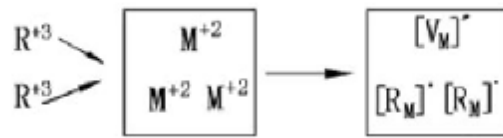
$SrAl_2O_4$ yapısında Eu^{+2} katyonunun elektron yoğunluğu Sr^{+2} ,dan daha fazla kutuplaşabildiği için, kararlı hale gelmek için elektron yoğunluğuna ihtiyaç duyan pozitif yüklü oksijen boşluklarıyla güçlü bir şekilde çekebilmelidir. İkinci bir Ln^{+3} iyonu Sr^{+2} yerine yardımcı olarak katkılandığında fazla pozitif yük sayesinde kararlılık kazanmak için Eu^{+2} ,ye doğru hareket etme eğilimine sahiptir.

Dolayısıyla, oksijen boşluk seviyelerine (V_O) veya Sr^{+2} mevkilerindeki Ln^{+3} katyonuna hiçbir elektron transferi olmasa bile, Eu^{+2} katyonları elektron deposu olarak kabul edilmelidir.

Dy^{+3} 'nın Sr^{+2} 'den daha polarize olan elektron yoğunluğu sayesinde Eu^{+2} yakınında konumlanan anyon boşlukları daha fazla etkilenecek ve kararlı hal olarak tuzak konsantrasyonunda artış meydana gelmesine yol açar. Bir yaklaşım olarak, kararlılığın derecesi kabaca değişen ve değiştirilen katyonların iyonizasyon potansiyellerindeki (IPs) fark olarak tahmin edilebilir. IPs'i, değiştirilmiş katyonun IPs'inden daha az olan yardımcı katyonu, oksijen boşluğunu daha güçlü etkiler ve tuzak derinlikleri daha fazladır Luitel (2009).

Bu durum fosforun bozunma zamanının ve sırasıyla $Y^{+3} < Gd^{+3} < \text{yardımcı ilave içermeyen} < Er^{+3} < Ho^{+3} < Nd^{+3} \sim Dy^{+3}$ ve $Nd^{+3} < Dy^{+3} < Ho^{+3} < Er^{+3} < Sr^{+2} < Gd^{+3} < Y^{+3}$ sırasına göre artan IP' lerde görülmektedir. Clabau (2007).

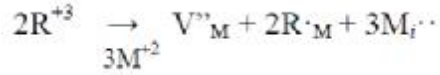
MAI_2O_4 : Eu^{+2} , R^{+3} sistemindeki fosforesans mekanizmasında, elektron ve boşlukların tuzaklanması ve sonrasında iyonlardaki yayılım sonucunda tuzaklanan ısı olarak salınması söz konusudur. Yardımcı katkı olarak kullanılan malzemelerde, dengede olmayan yer değiştirmelerin etkin mekanizması Şekil 4.13'te verilmiştir Qiu (2007).



Şekil 1.13. R^{+3} ve M^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi sonucu meydana gelen yük dengesizliğinin şekilsel görüntüsü Qiu (2007).

MAI_2O_4 : Eu^{+2} , R^{+3} sistemindeki kristallerde, M^{+2} iyonları R^{+3} iyonlarıyla yer değiştirebilen tek metal iyonudur. Çünkü Al^{+3} ve R^{+3} iyonlarının boyutları arasında oldukça yüksek bir fark vardır ve bunlar arasında yer değiştirme mümkün değildir. Dolayısıyla, R^{+3} katyonu, Eu^{+2} 'nin yanı sıra, R^{+3} yardımcı ilavesiyle katılanmış Eu^{+2} alüminat fosforunun kristal yapısı içerisindeki M^{+2} ile de yük dengesinin sağlanmadığı bir yer değiştirme yapar. Bileşik içindeki elektriksel yük dengesini

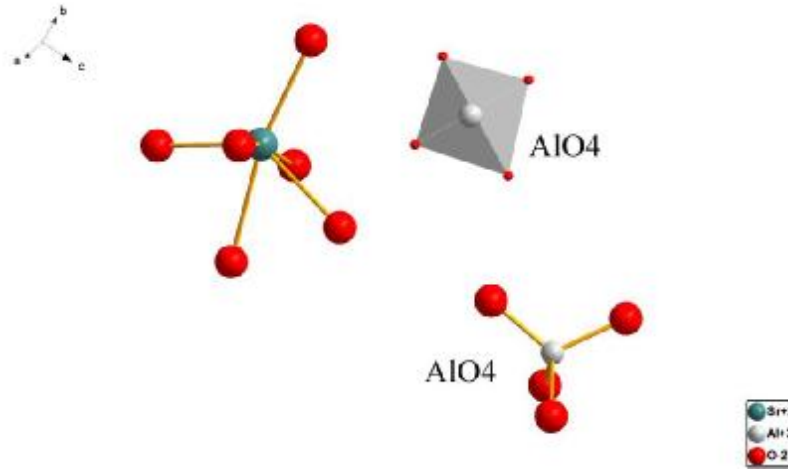
bozmamak amacıyla, iki adet R^{+3} iyonu üç adet M^{+2} iyonunun yerini almalıdır. Bu durumda M^{+2} boşlukları (V_M ve R_M) oluşur. Yer değiştirme süreci için olası bir reaksiyon aşağıdaki denkleme göre gerçekleşebilir:



İki tane R^{+3} 'nın her bir yer değiştirmesi fosfor yapısında iki adet R_M hatası ve bir adet negatif V_M boşluğu oluşturur. Bunun da ötesinde, oksijen boşlukları indirgen atmosferden dolayı da oluşabilir. Sözü edilen tüm bu boşluklar tuzak seviyelerinin meydana gelmesine yol açarlar Qiu (2007).

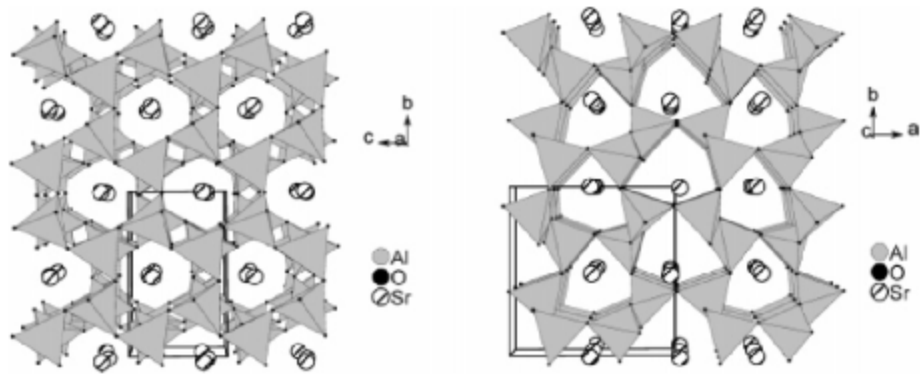
1.2.3. Uzun ömürlü fosforların ($SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$) kristal yapıları

Esasen $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ ve $BaAl_2O_4$ ana kristalleri sıkı paket tiridimit yapıya sahiptirler ve iskelet yapı AlO_4^{-5} dörtyüzlülerini (tetradehra) ve boşluklardaki yükleri dengeleyen M^{+2} (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}) iyonlarını içerirler. Yayınım tayfı, ana latisin kristal yapısının yanı sıra toprak alkali iyon seçimine de bağlıdır. $MA_{12}O_{19}:Eu$ (M: Ca, Sr, Ba) fosforu örnek verilecek olursa, temel yayınım pikleri 410, 395 ve 443 nm'dir. MA_2O_4 ana kristalleri köşelerden paylaşılan AlO_4^{-5} dörtyüzlülerin üç boyutlu yapılarından oluşmuştur. Her bir oksijen iki alüminyum iyonu tarafından paylaşılmıştır ve her bir dörtyüzlü (tetrahedron) bir negatif yüke sahiptir. Yük dengesi tetrahedral yapının içindeki ara yer boşluklarını tutan iki değerli büyük katyonlar (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}) tarafından tamamlanır ve tetrahedral yapı doldurulmuş tiridimit ile aynı yapıya sahip olur. Bu yüzden yayınım tayfları birbirine benzerdir Qiu (2007) ve Lin (2001).



Şekil 1.14. Monoclinic SrAl_2O_4 ($\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$) Nsimama (2010).

Al_2O_3 alüminatı iki kristalografik şekildedir ve $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ikisi arasında geri dönüşümlü bir geçiş vardır. Düşük sıcaklık fazının yapısı (monoklinik, P21 uzay grubu, $a = 8,447\text{ Å}$, $b = 8,816\text{ Å}$, $c = 5,163\text{ Å}$, $\beta = 93,42^\circ$) oldukça iyi bilinmektedir. Ancak, yüksek sıcaklık fazı (hegzagonal, P6322 uzay grubu, $a = 5,140\text{ Å}$, $c = 8,462\text{ Å}$) için aynı şey söylenemez. Düşük sıcaklık fazının yapısı, AlO_4^{-5} dörtyüzlülerinin köşelerden paylaşıldığı ve a- ve c- yönündeki kanallarda Sr^{+2} iyonlarının yerleştiği üç boyutlu ağdan meydana gelmektedir (Şekil 1.16.) Clabau (2005).

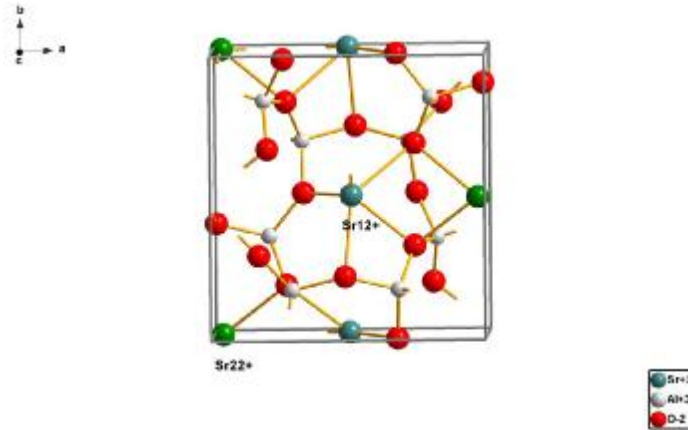


Şekil 1.15. SrAl_2O_4 monoklinik fazının a- ve c- yönleri boyunca şematik gösterimi Clabau (2005).

Katı hal tepkimeleri ($1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de birkaç saat boyunca sinterleme), sol-jel yöntemleri ($1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de), mikrodalga yöntemi ve yanma yöntemi ile ince tabaka veya kristal şekilde hazırlanan SrAl_2O_4 : Eu^{+2} fosforunun monoklinik fazı için,

fosforesans gözlemi yapılmıştır. Evropiyum tepkime karışımına yükseltgen hali olan Eu^{+3} (Eu_2O_3) olarak girmiştir ve fosforesans bu indirgenme işlemi gerçekleşikten sonra gözlenmiştir. Lüminesans ölçümleri indirgeme işlemi sonrası europiyumun temel olarak indirgenmiş halde (Eu^{+2}) bulunduğunu göstermiştir. Ancak, Mössbauer ölçümlerine göre, indirgeme işleminden sonra Eu^{+3} 'ün yaklaşık olarak % 5–10'u sistemde kalmıştır (artık Eu^{+3}). XANES ölçümlerine göre ise yardımcı katkı olan Dy^{+3} kararlı halde bulunmaktadır Clabau (2005).

Sr^{+2} 'nin özdeş koordinasyon numaralarına (6+1 gibi), benzer ortalama Sr–O uzaklığına (2,695 Å ve 2,667 Å) ve her biri başlı başına benzer Sr–O uzaklıklarına sahip olan iki farklı kristalografik konumu vardır (Wyckoff 2a pozisyonu). Bu iki ortam yalnızca kare düzlemlerinin az miktarda distorsiyonu ile birbirinden ayrılmıştır. Sr^{+2} ve Eu^{+2} iyonlarının boyutları çok benzerdir (sırasıyla 1,20 ve 1,21 Å). Ayrıca, Sr^{+2} 'nin iki farklı kristalografik konumu Eu^{+2} iyonları tarafından işgal edildiği zaman oldukça benzer yerel distorsiyona, bu yüzden iki farklı Sr^{+2} konumuna yerleşen Eu^{+2} iyonları oldukça benzer ortamlara sahip olacaktır Clabau (2005).



Şekil 1.16. Sr^{+2} nın iki tarafını gösterir (Sr1 mavi ve Sr2 yeşil) Nsimama (2010).

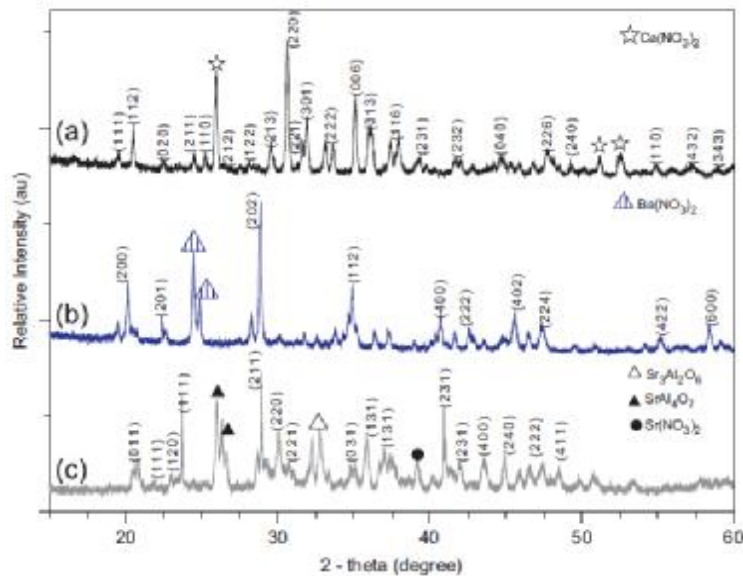
SrAl_2O_4 'ün katkı ve yardımcı katkılarının konumları iyonik yarıçaplarına göre belirlenir. Eu^{+2} (1,20 Å), Eu^{+3} (1,01 Å) ve Dy^{+3} (0,97 Å) iyonları kolaylıkla Sr^{+2} (1,21 Å) iyonlarının yerine geçebilir. Sr^{+2} 'nin iki ayrı konumu kristalografik olarak birbirinden farklıdır. Bu yüzden, Eu^{+2} iyonlarının her iki konumda da bulunması beklenir. EPR ölçümleri bu beklentiye desteklemiştir. Ayrıca, bilinen bir

gerçek olarak Eu^{+3} iyonlarının Sr^{+2} konumlarına Eu^{+2} şeklinde indirgenmeleri ile Sr^{+2} ve Eu^{+3} iyonlarının birbirine çok yakın olan iyonik yarıçaplarını göstermek mümkündür. B^{+3} yardımcı katkı iyonlarının (0,11 Å), Al^{+3} iyon konumlarını işgal etmesi de bilinen bir gerçek olup IR ve NMR ölçümleri ile desteklenmiştir. Ancak, iyonik yarıçapları arasındaki farkın çok büyük olması yüzünden B^{+3} iyonlarının Al^{+3} iyonlarının yerini alması güçlü bir bölgesel gerilmeye yol açacaktır. Söz konusu gerilmenin daha sonra üçgen şeklinde düzlemsel BO_3 birimlerinin oluşmasıyla kısmi salınması gerekmektedir. Bu tespit de IR ve NMR ölçümleri ile gözlemlenmiştir. Clabau (2005)

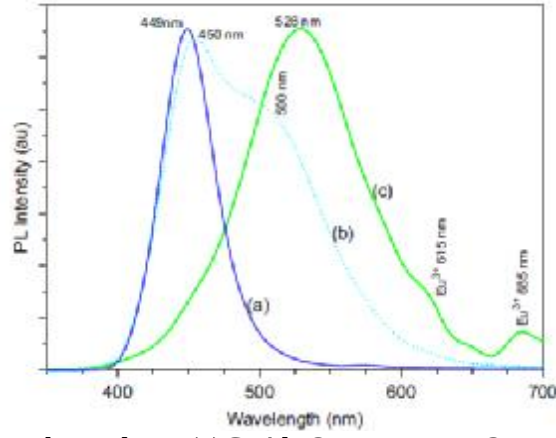
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu alanda yapılan çalışmalardan bazı seçilmiş olanları bu kısımda verilmiştir. SrAl_2O_4 : Eu, Dy fosforu ev tipi mikro dalga fırın ile ve yanma yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Ve geleneksel metodla karşılaştırmışlardır. XRD analizlerine göre SrAl_2O_4 fazı yanında bir kaç faz daha görülmüştür. Partikül boyutu 41,1 nm olarak tespit edilmiş olup. Ürün floresans spektrum sonuçları olarak 345 nm ve 400 nm de 2 uyarılma piki ve 516 nm de bir emisyon piki vermiştir. Işıma 30 dk veya daha fazla sürmüştür. Mikro dalga yanma yönteminin avantajları, az zaman, düşük sıcaklık, iyi parlaklık özelliği sağlaması.(Haiyan ve ark.,2006)

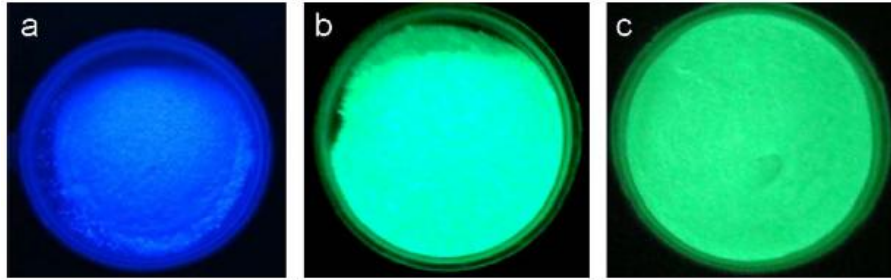
Eu ve Dy katkılı stronsiyum baryum ve kalsiyum alüminat 500 °C ve yanma yöntemiyle sentezlenmiştir.(organik yakıt olarak üre kullanılmıştır.) Kırystal yapısı XRD ile ve morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta CaAl_2O_4 ve SrAl_2O_4 monoklinik ve BaAl_2O_4 hekzagonal yapıda gözlenmiştir. Geniş band emisyon spektrumu CaAl_2O_4 :Eu²⁺,Dy³⁺için 449nm, BaAl_2O_4 :Eu²⁺,Dy³⁺için 450nm ve SrAl_2O_4 :Eu²⁺,Dy³⁺için 528nm olarak gözlemlenmiştir. (Mothudi ve ark.,2009)



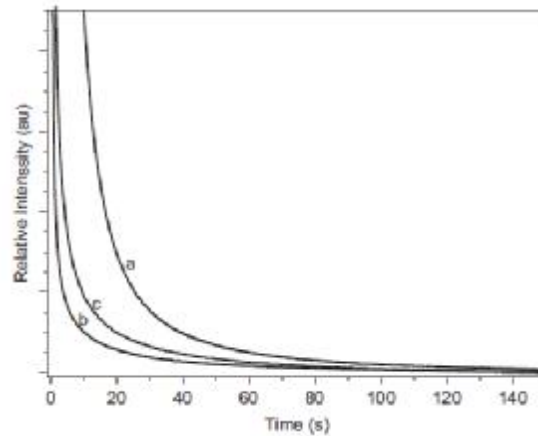
Şekil 2.1. XRD desenleri: (a) CaAl_2O_4 :Eu²⁺, Dy³⁺ ve (b) BaAl_2O_4 :Eu²⁺, Dy³⁺ ve (c) SrAl_2O_4 :Eu²⁺, Dy³⁺



Şekil 2.2. Emisyon spektrumları: (a)CaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ve (b)BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ve (c) SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺



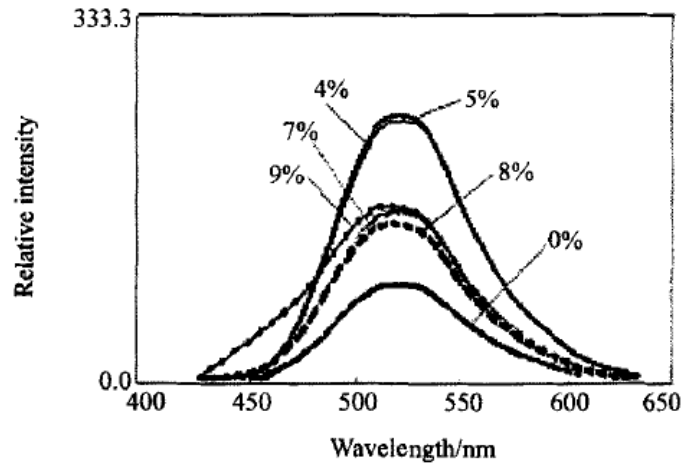
Şekil 2.3. Renkler: (a)CaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ve (b)BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ve (c) SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺



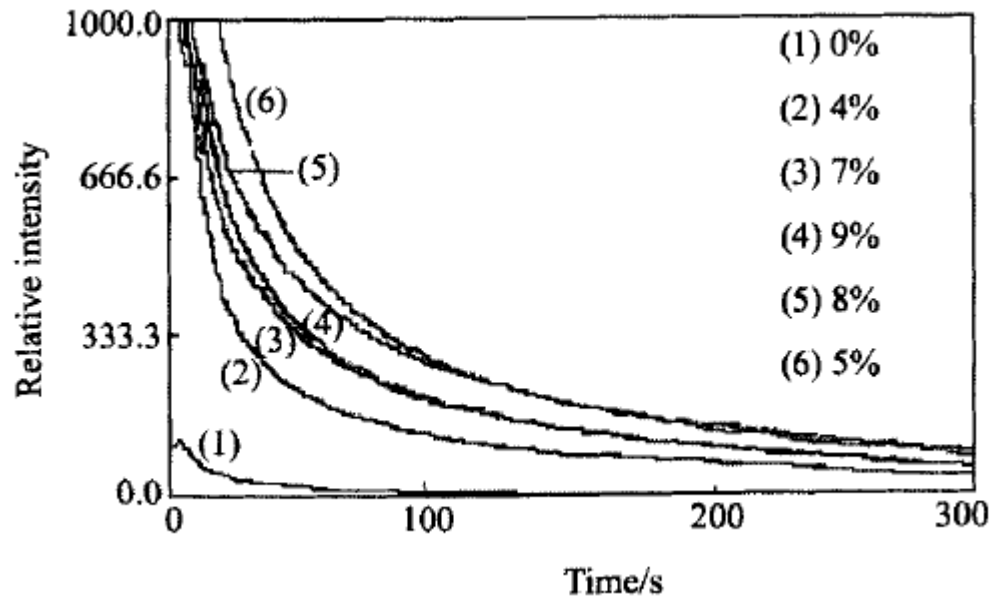
Şekil 2.4. Sönümlenme Süreleri: (a)CaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ve (b)BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ ve (c) SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. (Mothudi v ark.,2009)

Uzun ömürlü lüminesans maddesi SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ yüksek sıcaklık katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ fosforunun lüminesans özelliğine bor katkısının etkisi egzitasyon, emisyon ve XRD analizleri ile incelenmiştir. H₃BO₃

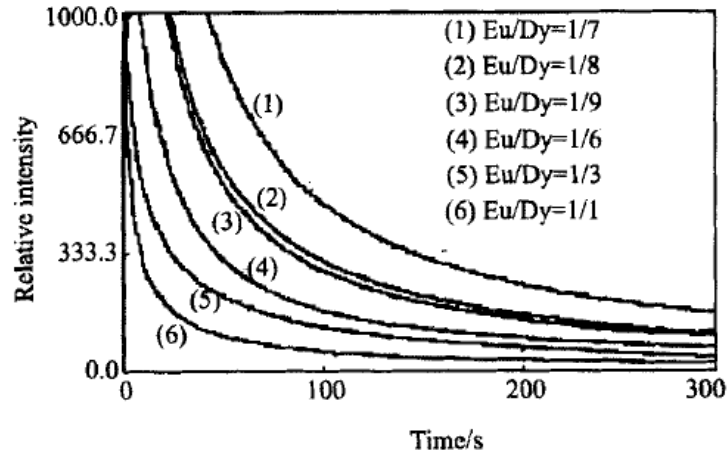
ergitici olarak kristal büyümesine katkıda bulunmuş ve sentez sıcaklığını düşürmüştür, fakat H_3BO_3 farklı oranlarda ilavesi emisyon pikinin dalga boyunu değiştirmemiştir. Ayrıca Dy^{3+} konsantrasyonunun maddenin lüminesans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. %5 H_3BO_3 ve $Eu/Dy = 1/7$ ($Eu = 0.02$ mol) daha iyi lüminesans özelliği ve ışıma süresi vermiştir. (Guanming ve ark.,2007)



Şekil 2.5. $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ün farklı H_3BO_3 yüzdeleri için emisyon spektrumları

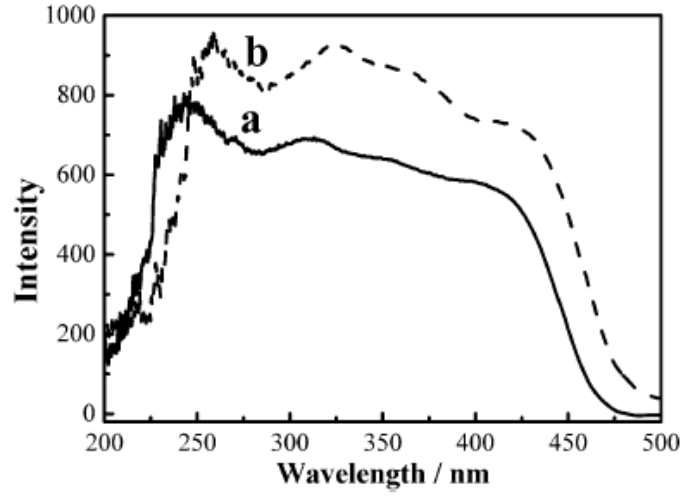


Şekil 2.6. $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ün farklı H_3BO_3 yüzdeleri için bozunma eğrisi

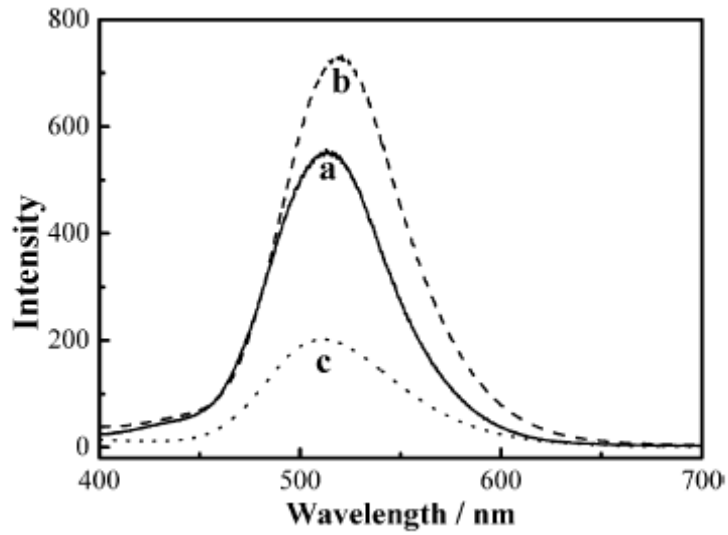


Şekil 2.7. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ün farklı Eu/Dy oranları için ışıma süreleri (Guanming ve ark.,2007)

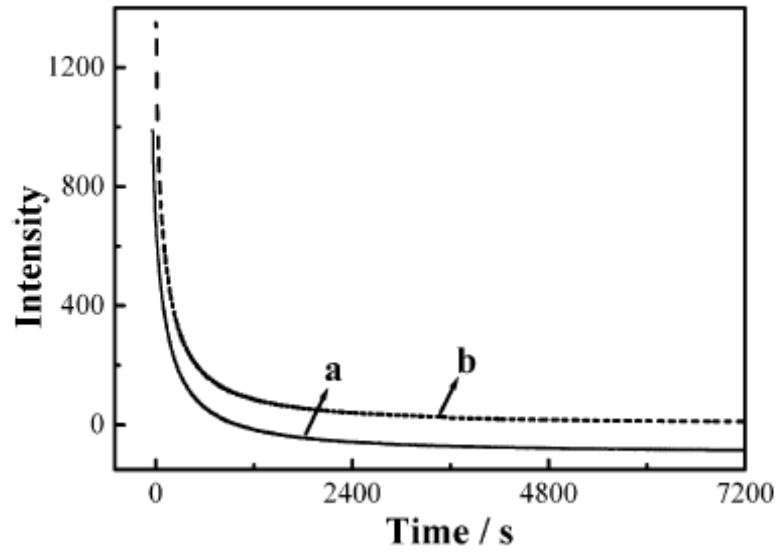
$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ katkılı yüksek parlaklık ve uzun ışıma süresi ile stronsiyum alüminat (SrAl_2O_4) glisin-nirat çözelti yanma yöntemiyle 500°C sentezlenmiştir ve yanma ürünü olan kül aktif karbon zayıf indirgen atmosferinde 1100°C de ısıtılmıştır. TEM analiziyle $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fosforunun ortalama nano tenecik boyutunun 15nm ile 45nm arasında olduğu görülmüştür. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nano parçacıklı fosforunun UV ile uyarılmış hali Eu^{2+} iyonunun 4f65d1-4f7 geçişi ile 513nm de geniş band emisyon piki verdiği görülmüştür. Katı hal sentezi ile kıyaslandığında uyarım ve emisyon spektrumlarındaki ana piklerinin daha kısa dalga boyuna kaydığı gözlemlenmiştir. Yanma yöntemiyle sentezlenen nano parçacıklı fosforların katı hal yöntemiyle sentezlenen fosforlara göre bozunma hızının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. (Peng ve ark.,2004)



Şekil 2.8. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için uyarım spektrumları a) yanma yöntemi
b) katı hal metodu



Şekil 2.9. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ için emisyon spektrumları a) yanma yöntemi
b) katı hal metodu c) yanma yöntemi ile sentezlenen ürünü uyarım kaldırıldıktan 2 dak. sonrası



Şekil 2.10. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} için uyarımdan 20 dak. sonra bozunma süreleri
a) yanma yöntemi b) katı hal metodu (Peng ve ark.,2004)

Farklı başlangıç sıcaklığı, yakıt olarak kullanılan urenin konsantrasyonu ve çözelti pH ile $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} fosforunun spektroskopik ve konak faz özellikleri araştırıldı. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} nano parçacıklı fosforu ekzotermik yanma yöntemiyle 5 dak. dan az bir sürede elde edildi. Numune 600°C başlangıç sıcaklığında en yüksek yoğunlukta 517nm de emisyon piki vermiştir. Uyarım spektrumu 240nm ve 254nm de geniş pik vermiştir. Deneyler sonuçlar $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ün en iyi emisyonu için en uygun üre oranı teorik miktardan 2,5 kat fazla olduğunu göstermiştir. Kiritik pH 5,2 olarak elde edilmiştir. Tenecik boyutu termel işlemde önce 40nm termel işlemde sonra 60nm dir. (Shafia ve ark., 2010)

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

- XRD; SHIMADZU XRD-600 cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)
- SEM; JEOL 6335F
- FTIR; Perkin Elmer, TG, Floresans Spektrofotometre
- Protherm Fırın 1200°C - Gaz girişli, programlanabilir.
- Agat havan
- Porselen küvet

3.1.2 Kullanılacak Kimyasallar

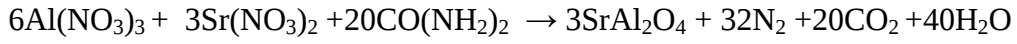
- Üre $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- Aluminyum Nitrat Nona Hidrat
- Stronsiyum Nitrat
- Yitriyum Oksit
- Neodimyum Oksit
- Europiyum Oksit
- Gadolinyum Oksit
- Disporsiyum Oksit

3.2. Metod

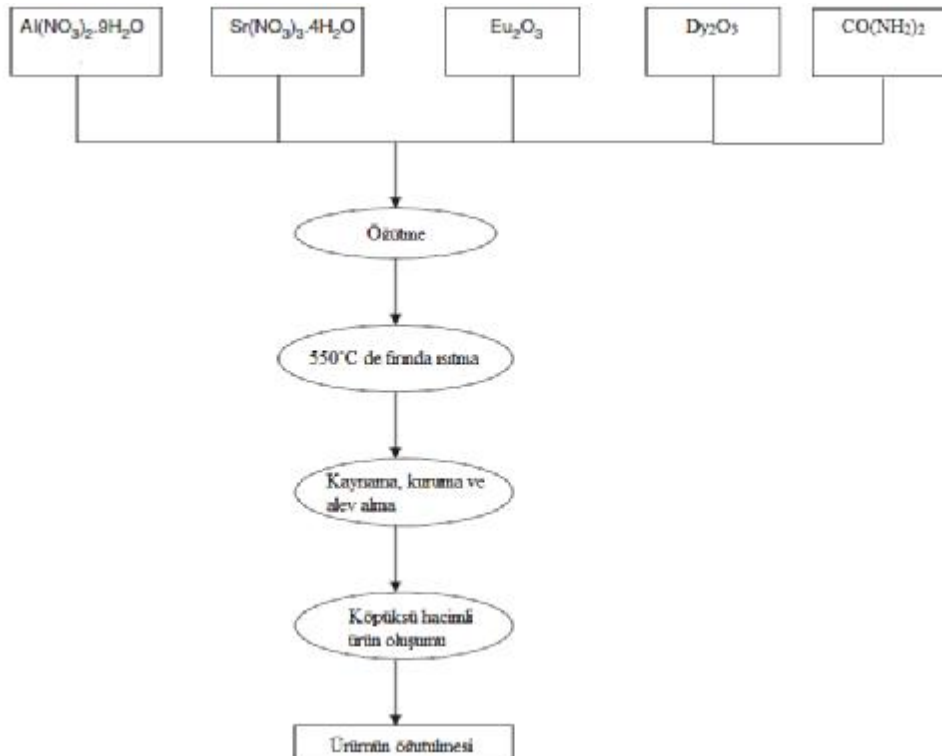
Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon zamanı gerektiren sol-jel ve katı hal yöntemlerine göre yanma yöntemi daha düşük sentez sıcaklığı kısa tepkime süresi, nano parçacık boyutu, kolaylık, ve güvenli olması açısından üstünlük göstermektedir. Katı-hal yönteminde önlenemeyen bazı problemler vardır, bunlar a) aşırı derecede yüksek sıcaklık ve üretim sürecinin uzun zaman periyodu gerektirmesi b) tanecik

boyutu onlarca mikrometre seviyesindedir ve bileşimde bulunanların dağılımı asimetriktir c) sert fosfor bloklarını küçük taneciklere ezilmesi zordur ve bu lüminesans yoğunluğunun azalmasına sebep olur d) numuneler indirgen atmosferde hazırlanmalıdır. (Qiu, 2006).

SrAl_2O_4 oluşturulacak şekilde $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ tartılıp, agat havanda öğütülür. Oluşan ürün olan SrAl_2O_4 ' ün üzerine molar olarak değişik oranlarda lantanitler karışıma eklenir ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilir. Yapı içerisinde kullanılan birinci lantanit elementinin yayınımcı olarak, ikinci lantanit elementinin tuzaklama merkezi olarak işlev görür.



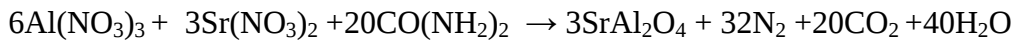
Reaksiyon normal atmosferde elektrikli fırında 550°C de 3 dakikada gerçekleştirilir ve Daha sonra elde edilen ürün $800\text{-}1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ de 2 saat süre ile indirgen atmosferde kalsine edilir.



Şekil 3.1. Yapılan deneyin şematik gösterimi

3.2.1. SrAl₂O₄:Eu, Nd Sentezi

SrAl₂O₄ oluşturulacak şekilde 5 g Al(NO₃)₃.9H₂O, 1,40 g Sr(NO₃)₂ ve 2,66 g CO(NH₂)₂ tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşacak ürün olan SrAl₂O₄' ün üzerine molar olarak % 1'i kadar Eu₂O₃, Nd₂O₃ tartılıp karışıma eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.

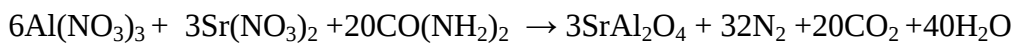


Reaksiyon normal atmosferde elektrikli fırında 550°C de 3 dakikada gerçekleştirilmiş ve öncelikle karışım kaynamaya başlamış ardından gaz çıkışı gerçekleşmiş(karbondioksit, azot ve amonyak) daha sonra karışım kendiliğinden alev almış ve yanmaya başlamış son olarak da beyaz, köpüksü ve hacimli SrAl₂O₄:Eu, Nd elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün 800-1000-1200 °C de 2 saat süre ile indirgen atmosferde(%95N₂-%5H₂) kalsine edilmiş ve bu işlemin ışıma süresini azalttığı gözlenmiştir. Son olarak Eu:Nd oranı 1:1, 1.2, 1:4, 1:8 olarak değiştirilerek denemeler yapılmıştır.

SrAl₂O₄ yapısı aslında iki şekildedir. Düşük sıcaklıkta monoklinik fazda, yüksek sıcaklıkta hekzagonal yapıdadır. Düşük sıcaklık fazının yapısı AlO₄, tetrahedrasının köşelerden paylaşıldığı ve a ve c yönündeki kanallarda Sr²⁺ iyonlarının yerleştiği üç boyutlu ağdan meydana gelmektedir.

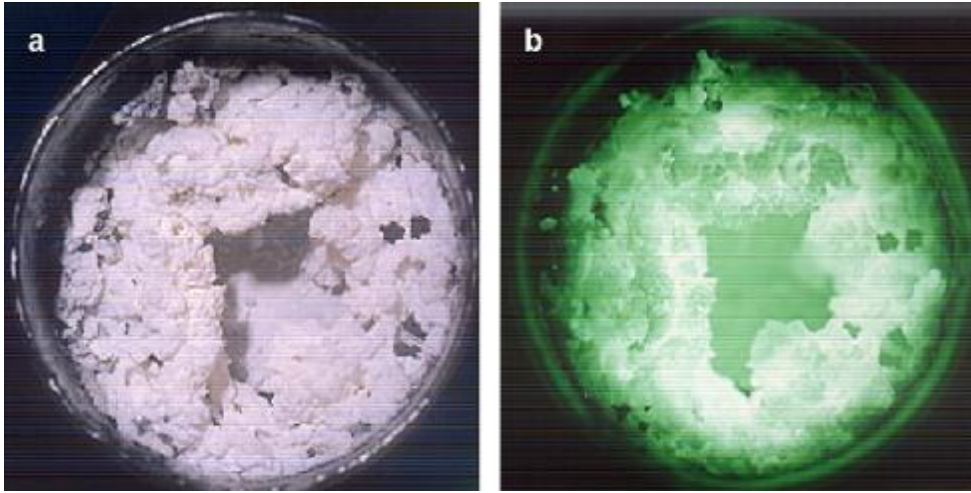
3.2.2. SrAl₂O₄:Eu, Dy Sentezi

SrAl₂O₄ oluşturulacak şekilde 5 g Al(NO₃)₃.9H₂O, 1,40 g Sr(NO₃)₂ ve 2,66 g CO(NH₂)₂ tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşacak ürün olan SrAl₂O₄' ün üzerine molar olarak % 1'i kadar Eu₂O₃, Dy₂O₃ tartılıp, karışıma eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.



Reaksiyon normal atmosferde elektrikli fırında 550°C de 3 dakikada gerçekleştirilmiş ve SrAl₂O₄:Eu, Dy elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün 800-1000-1200 °C de 2 saat süre ile indirgen atmosferde(%95N₂-%5H₂) kalsine

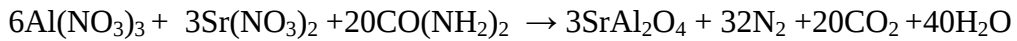
edilmiş ve bu işlemin ışıma süresini azalttığı gözlenmiştir. Son olarak Eu:Dy oranı 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 olarak değiştirilerek denemeler yapılmıştır.



Şekil 3.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy için a) UV uyarılmadan önce b) UV uyarımı sırasında

3.2.3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Gd Sentezi

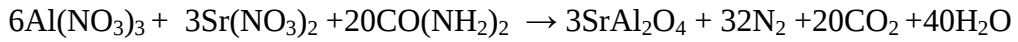
SrAl_2O_4 oluşturulacak şekilde 5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1,40 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve 2,66 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşacak ürün olan SrAl_2O_4 ' ün üzerine molar olarak % 1'i kadar Eu_2O_3 , Gd_2O_3 tartılıp, karışıma eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.



Reaksiyon normal atmosferde elektrikli fırında 550°C de 3 dakikada gerçekleştirilmiş ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Gd elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün $800-1000-1200^\circ\text{C}$ de 2 saat süre ile indirgen atmosferde($\%95\text{N}_2-\%5\text{H}_2$) kalsine edilmiş ve bu işlemin ışıma süresini azalttığı gözlenmiştir.

3.2.4. SrAl₂O₄:Eu, Y Sentezi

SrAl₂O₄ oluşturulacak şekilde 5 g Al(NO₃)₃.9H₂O, 1,40 g Sr(NO₃)₂ ve 2,66 g CO(NH₂)₂ tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşacak ürün olan SrAl₂O₄' ün üzerine molar olarak % 1'i kadar Eu₂O₃, Y₂O₃ tartılıp, karışıma eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir.

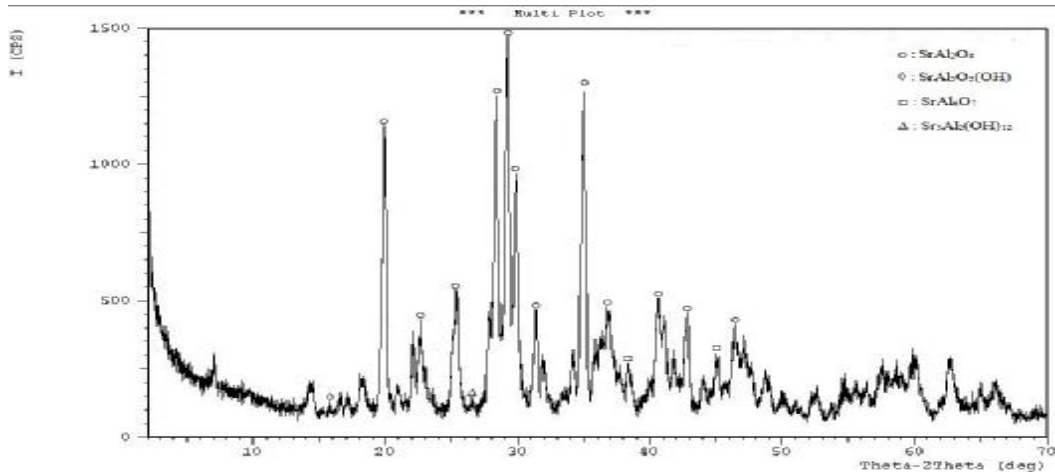


Reaksiyon normal atmosferde elektrikli fırında 550°C de 3 dakikada gerçekleştirilmiş ve SrAl₂O₄:Eu, Y elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün 800-1000-1200 °C de 2 saat süre ile indirgen atmosferde(%95N₂-%5H₂) kalsine edilmiş ve bu işlemin ışıma süresini azalttığı gözlenmiştir.

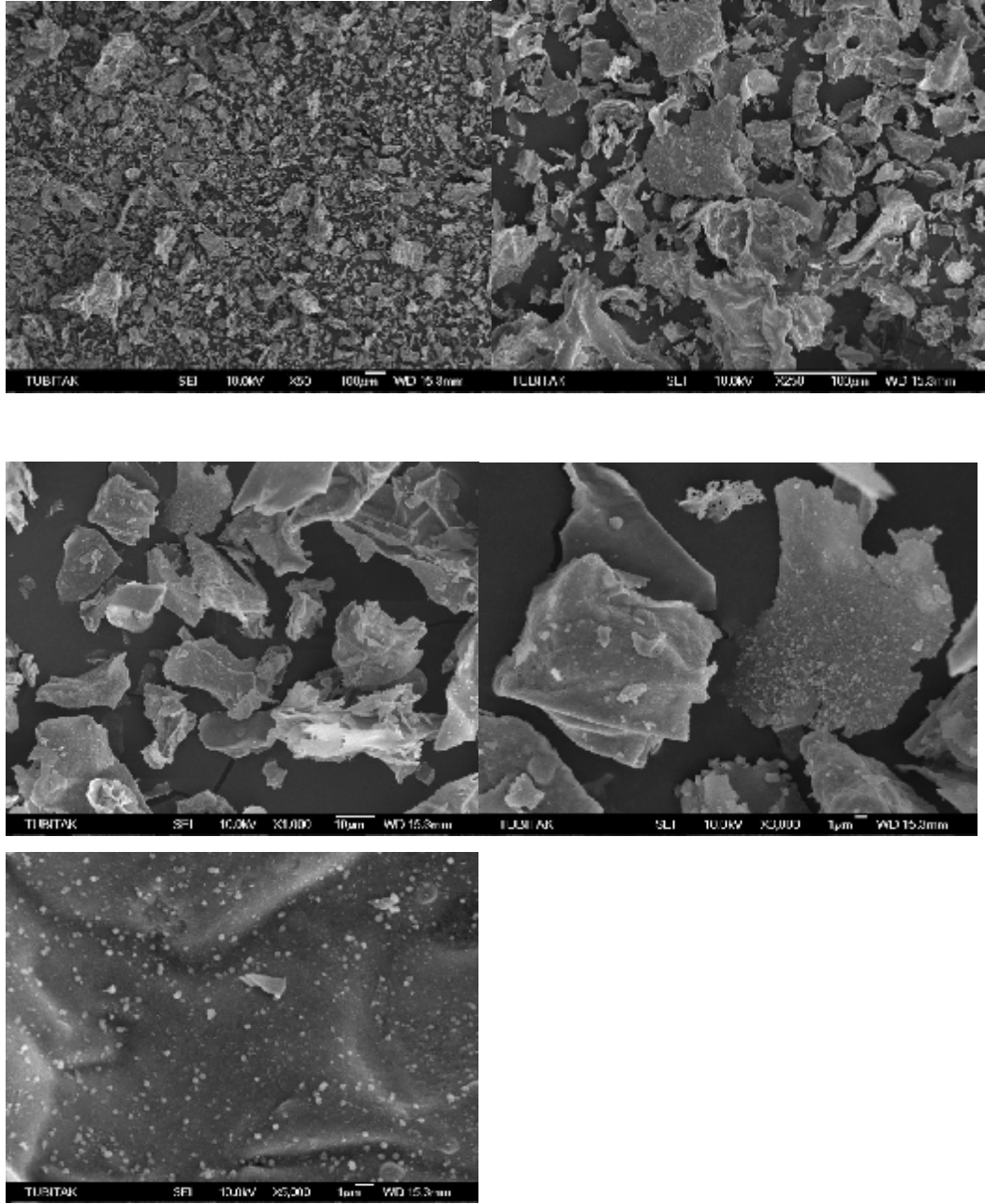
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Nd}$

Örnek fosfor bileşiklerin 400-600°C yanma sıcaklığında oluşan XRD pikleri. Yapı analizleri XRD ile karakterize edilmiş ve yapı içerisinde ana pik olarak monoklinik yapıda (SrAl_2O_4 'ın iki fazı vardır, yüksek sıcaklıkta hekzagonal faz, düşük sıcaklıkta monoklinik faz) SrAl_2O_4 yanında aynı zamanda zayıf piklere sahip $\text{SrAl}_3\text{O}_5(\text{OH})$, SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ yapıları da gözlenmiştir. Bunun nedeni ana fazın elde edilmesinde yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta diğer yapıların oluşumudur. Ancak bu fazlar çok kararlı yapılar değildir.

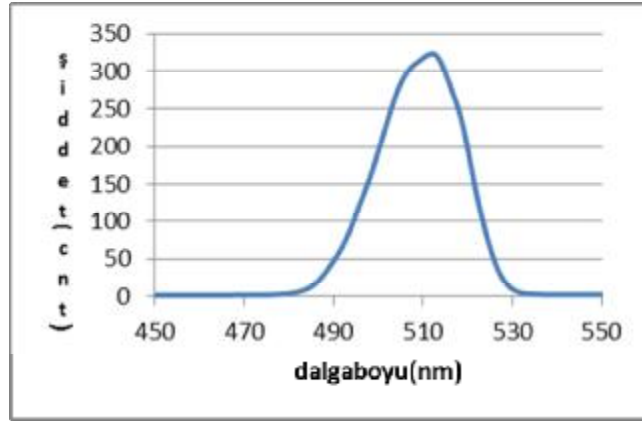


Şekil 4.1. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Nd}$ XRD Desenleri.



Şekil 4.2. SrAl₂O₄: Eu, Nd SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinde düzensiz partiküller ve yüzeyler görülmektedir. Yine yanma prosesinin doğal gelişiminden kaynaklı yapılar gözlenmektedir.

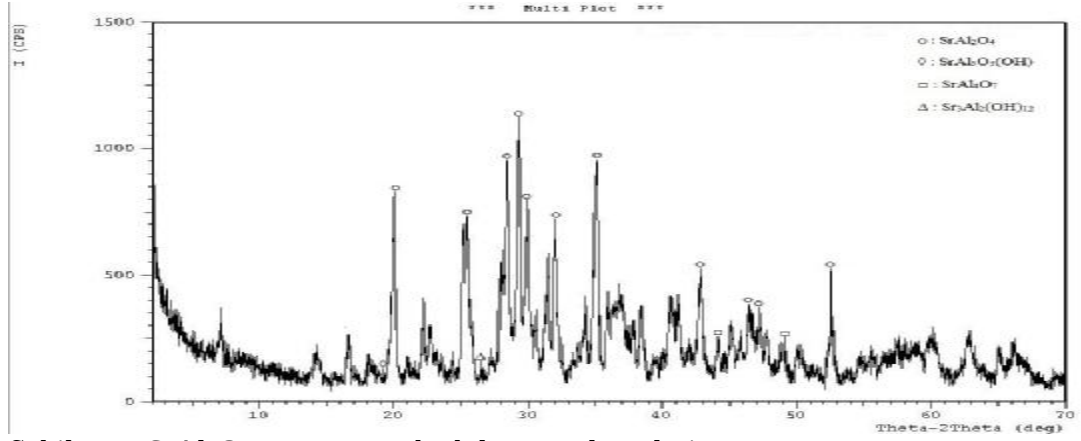
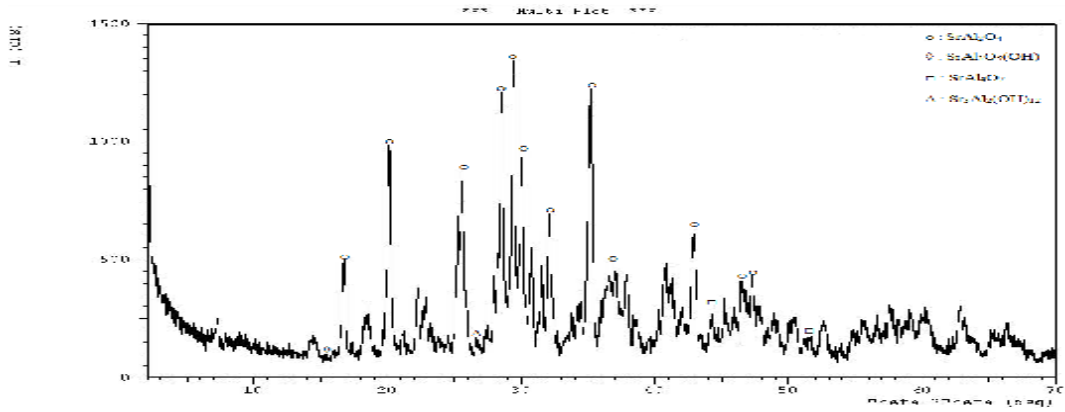


Şekil 4.3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}(1:1)$ Emisyon Spektrumu.

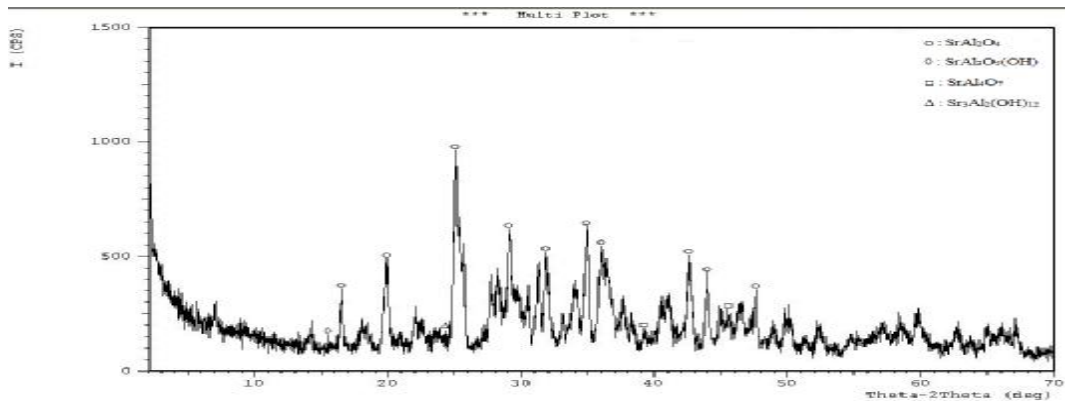
513 nm dalga boyunda yayılım yapması, yayılım dalga boyunun yeşil olduğunu göstermektedir. Fosforesans spektrometre ölçümlerine göre, 320 nm dalga boyunda uyarılma sonucunda 513 nm dalga boyunda maksimum ışıma şiddeti göstermiştir.

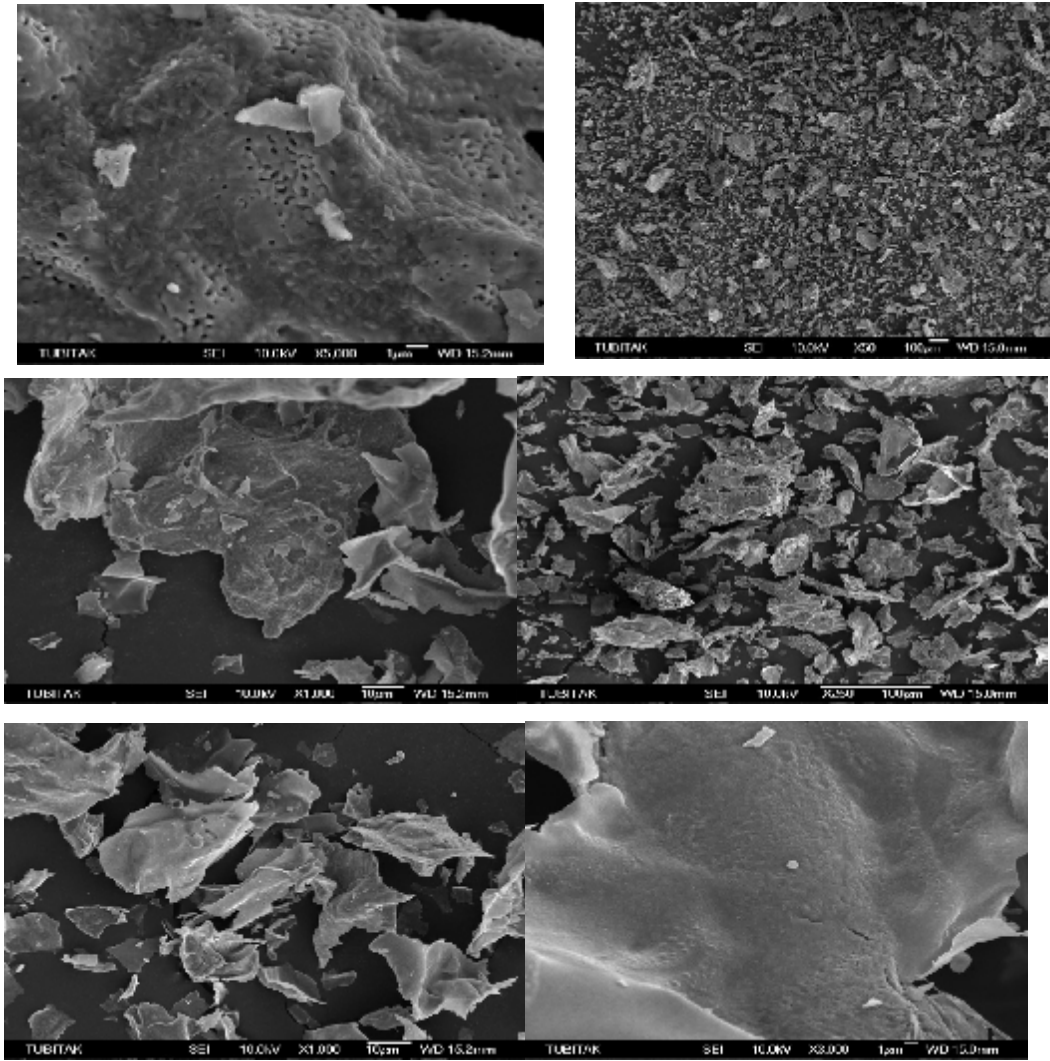
4.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$

Yapı analizleri XRD ile karakterize edilmiş ve yapı içerisinde ana pik olarak monoklinik yapıda (SrAl_2O_4 'ın iki fazı vardır, yüksek sıcaklıkta hekzagonal faz, düşük sıcaklıkta monoklinik faz) SrAl_2O_4 yanında aynı zamanda zayıf piklere sahip $\text{SrAl}_3\text{O}_5(\text{OH})$, SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ yapıları da gözlenmiştir. Bunun nedeni ana fazın elde edilmesinde yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta diğer yapıların oluşumudur. Ancak bu fazlar çok kararlı yapılar değildir. Lantanit katkılarının XRD pikleri üzerinde herhangi bir değişiklik yapmadığı açıkça görülmektedir.

Şekil 4.4. SrAl_2O_4 : Eu, Dy 1:1 katkıli XRD desenleri.Şekil 4.5. SrAl_2O_4 : Eu, Dy 1:2 katkıli XRD desenleri.

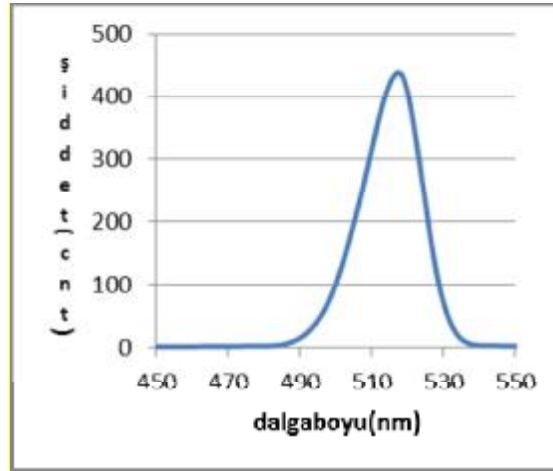
XRD desenlerine bakıldığında lantanit elementlerin katkı oranlarının kristal yapı üzerine hiçbir katkısının olmadığı açıkça görülmektedir.

Şekil 4.6. SrAl_2O_4 : Eu, Dy 1:4 katkıli XRD desenleri.



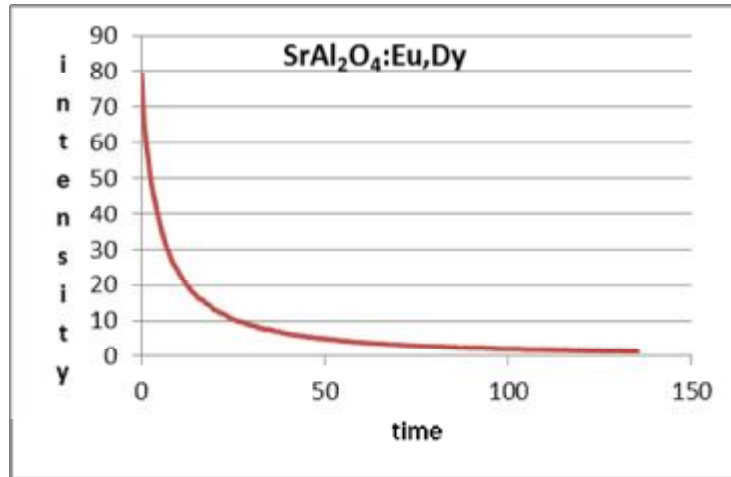
Şekil 4.7. SrAl₂O₄: Eu, Dy SEM görüntüleri.

SEM sonuçlarına göre CO_x, NO_x ve NH₃ gaz çıkışlarından kaynaklı, gözenek ve yüzeyde gevrek yapılar olduğu görülmektedir. Düzensiz monoklinik yapılar gözlenmektedir.



Şekil 4.8. SrAl₂O₄:Eu,Dy(1:1) Emisyon Spektrumu.

518 nm dalga boyunda yayınım yapması, yayınım dalga boyunun yeşil olduğunu göstermektedir. Fosforesans spektrometre ölçümlerine göre, 320 nm dalga boyunda uyarılma sonucunda 518 nm dalga boyunda maksimum ışımaya şiddeti göstermiştir.

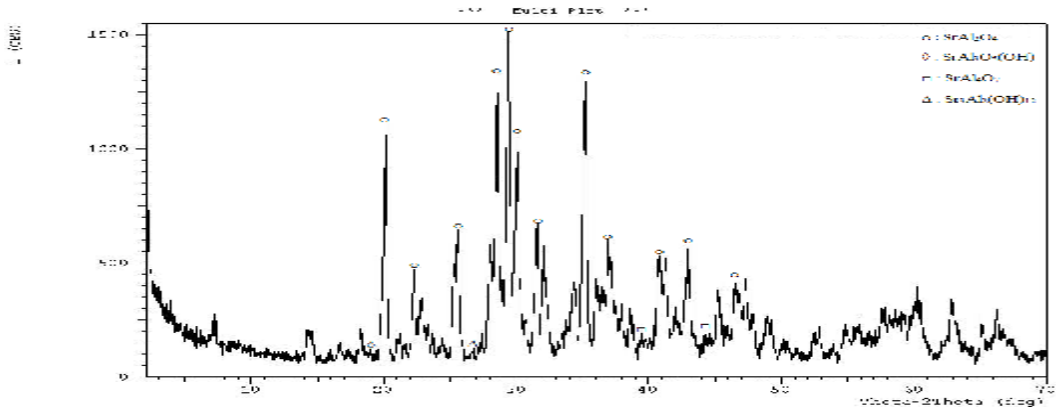


Şekil 4.9. SrAl₂O₄:Eu,Dy Sönüm Süresi Spektrumu

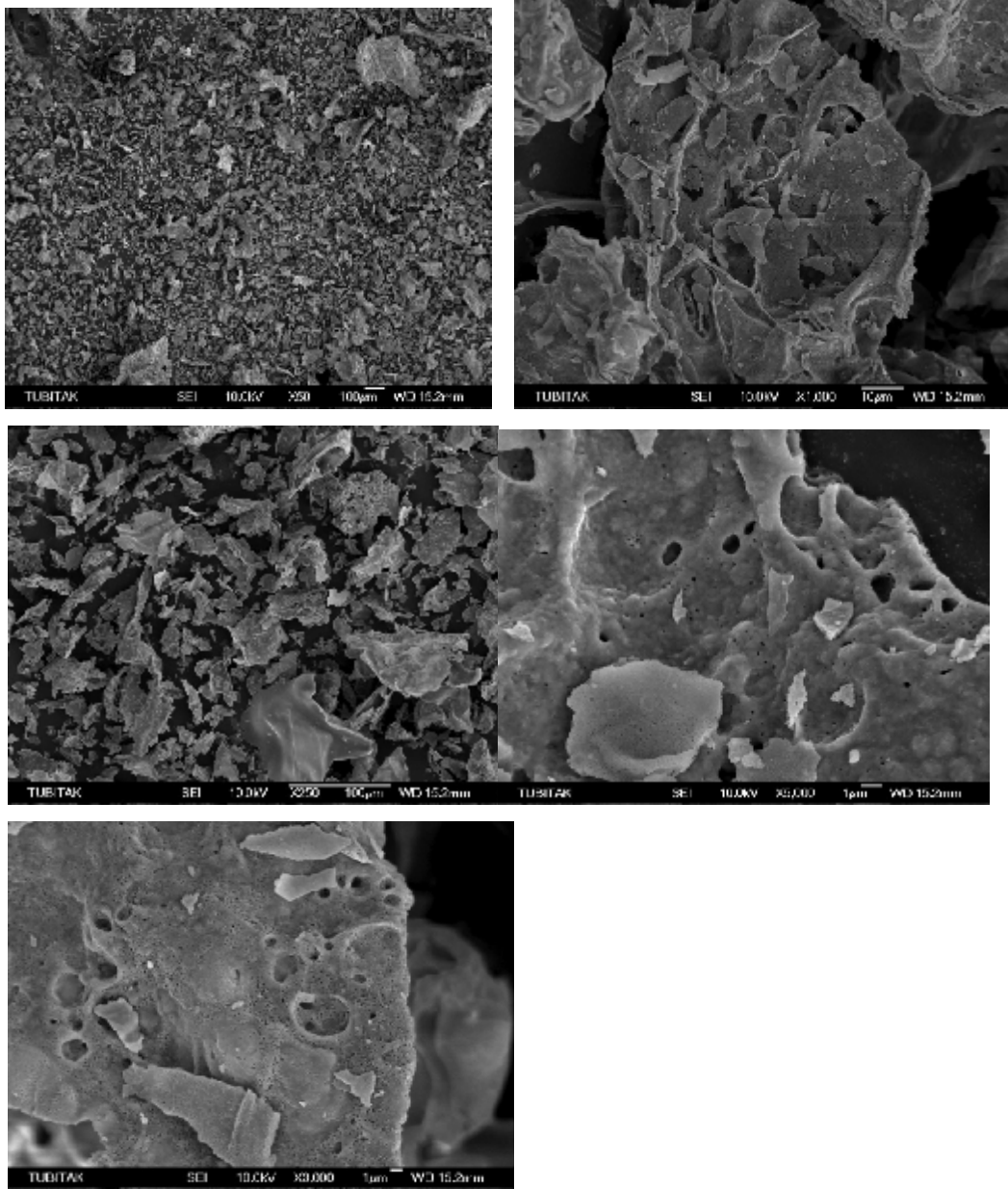
SrAl₂O₄ Eu:La(Dy, Nd, Gd ve Y) fosfor arasında en iyi sönümlenme süresine Dy katkılı olan fosfor sahiptir. Bu da Dy elementinin en uygun tuzek derinliğinde olduğunu gösterir.

4.3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Gd}$

Yapı analizleri XRD ile karakterize edilmiş ve yapı içerisinde ana pik olarak monoklinik yapıda (SrAl_2O_4 'ın iki fazı vardır, yüksek sıcaklıkta hekzagonal faz, düşük sıcaklıkta monoklinik faz) SrAl_2O_4 yanında aynı zamanda zayıf piklere sahip $\text{SrAl}_3\text{O}_5(\text{OH})$, SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ yapıları da gözlenmiştir. Bunun nedeni ana fazın elde edilmesinde yanma reaksiyonu ile düşük sıcaklıklarda başlangıçta diğer yapıların oluşumudur. Ancak bu fazlar çok kararlı yapılar değildir. Lantanit katkılarının XRD pikleri üzerinde herhangi bir değişiklik yapmadığı açıkça görülmektedir.

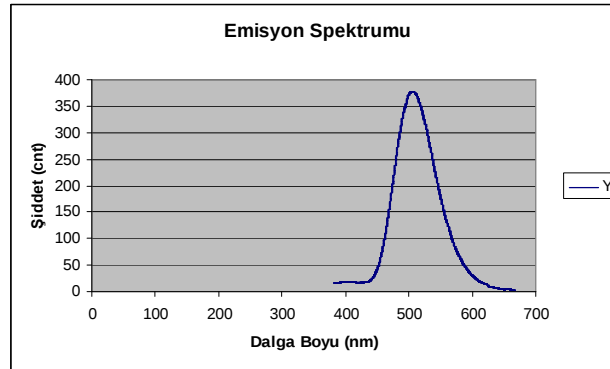


Şekil 4.10. $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Gd}$ XRD desenleri.



Şekil 4.11. SrAl₂O₄: Eu, Gd SEM görüntüleri.

SEM sonuçlarına göre CO_x, NO_x ve NH₃ gaz çıkışlarından kaynaklı, gözenek ve yüzeyde gevrek yapılar oluştuğu görülmektedir. Düzensiz monoklinik yapılar gözlenmektedir.

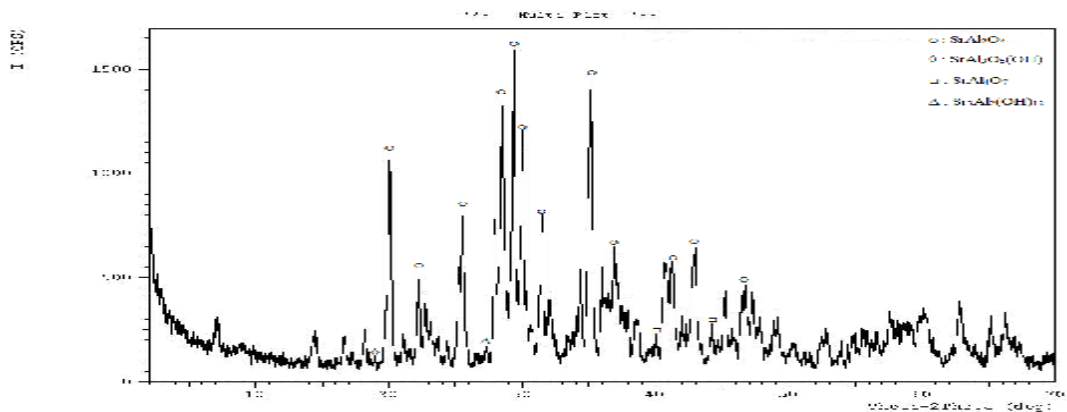


Şekil 4.12. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Gd}(1:1)$ Emisyon Spektrumu.

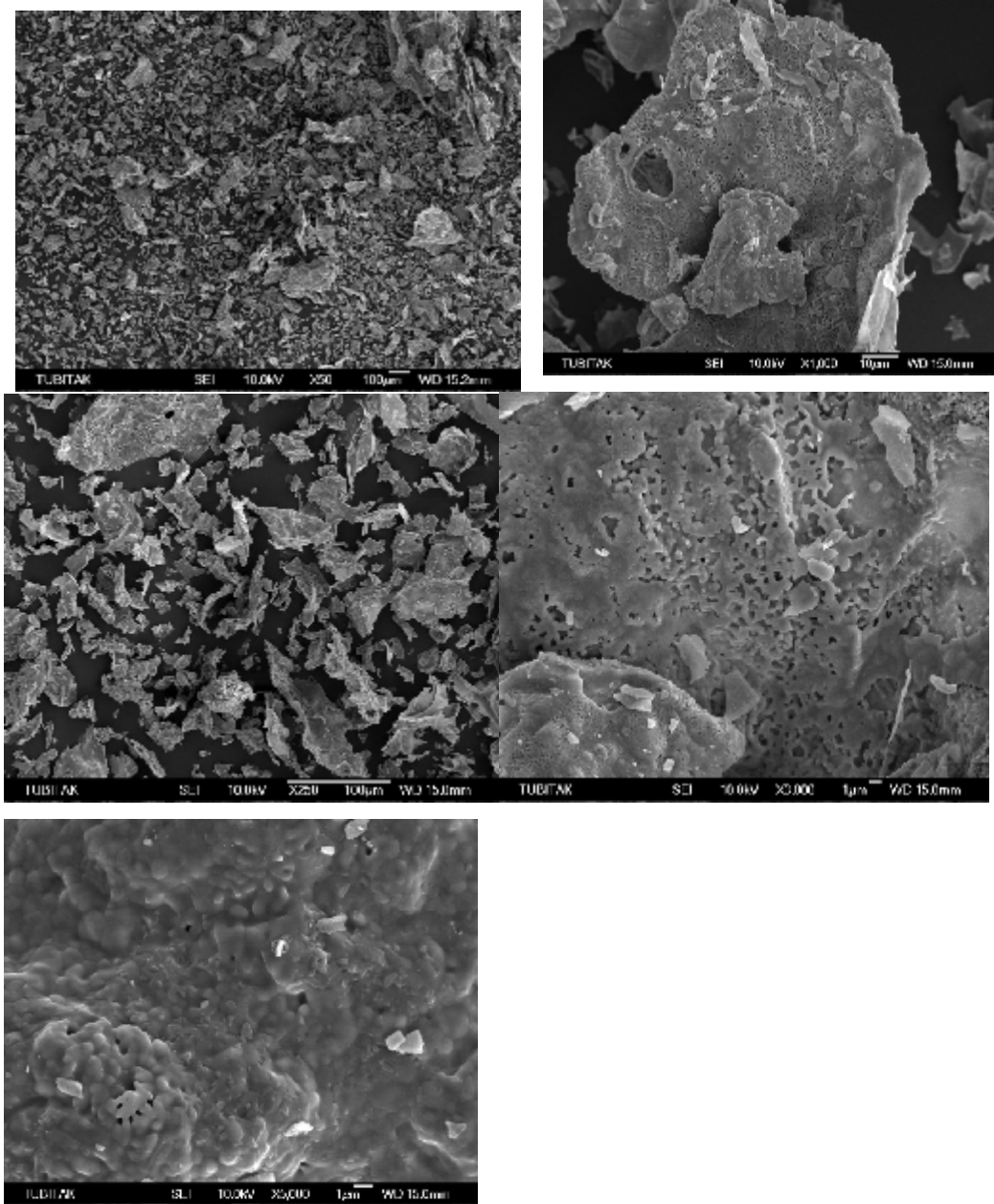
510-520 nm dalga boyu arasında yayılım yapması, yayılım dalga boyunun yeşil olduğunu göstermektedir. Fosforesans spektrometre ölçümlerine göre, 320 nm dalga boyunda uyarılma sonucunda 510-520 nm dalga boyun arasında maksimum ışımaya şiddeti göstermiştir.

4.4. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Y}$

XRD ile karakterize edilmiş ve yapı içerisinde ana pik olarak monoklinik yapıda (SrAl_2O_4 'ın iki fazı vardır, yüksek sıcaklıkta hekzagonal faz, düşük sıcaklıkta monoklinik faz) SrAl_2O_4 yanında aynı zamanda zayıf piklere sahip $\text{SrAl}_3\text{O}_5(\text{OH})$, SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ yapıları da gözlenmiştir.

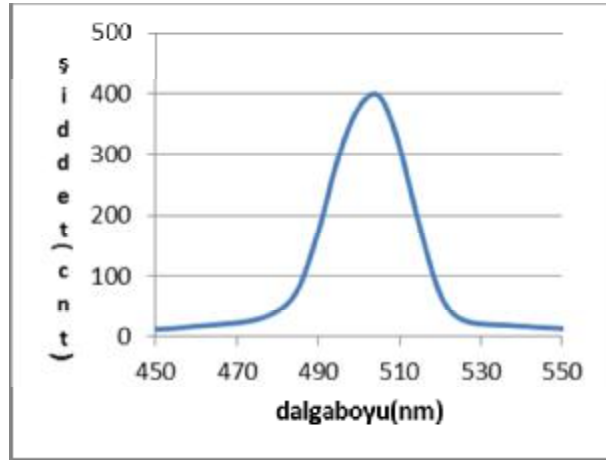


Şekil 4.13. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Y}$ XRD desenleri.



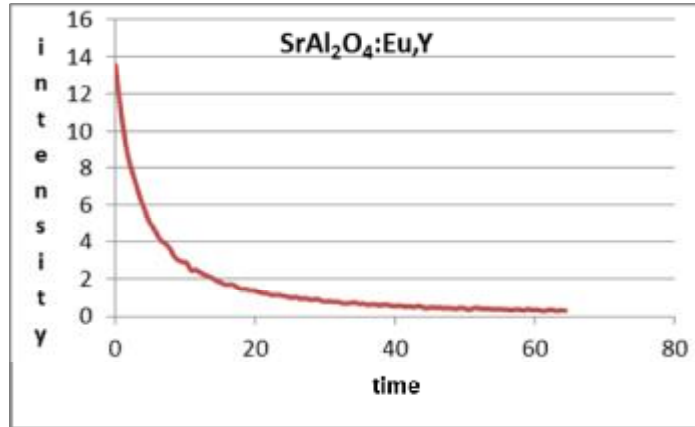
Şekil 4.14. SrAl₂O₄:Eu, Y SEM görüntüleri.

SEM sonuçlarına göre CO_x, NO_x ve NH₃ gaz çıkışlarından kaynaklı, gözenek ve yüzeyde gevrek yapılar oluştuğu görülmektedir. Düzensiz monoklinik yapılar gözlenmektedir.



Şekil 4.15. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Y}(1:1)$ Emisyon Spektrumu

502 nm dalga boyunda yayınım yapması, yayınım dalga boyunun yeşil olduğunu göstermektedir. Fosforesans spektrometre ölçümlerine göre, 320 nm dalga boyunda uyarılma sonucunda 502 nm dalga boyunda maksimum ışıma şiddeti göstermiştir.



Şekil 4.16. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Y}$ Sönüm Süresi Spektrumu.

SrAl_2O_4 Eu:La(Dy, Nd, Gd ve Y) fosfor arasında en zayıf sönümlenme süresine Y katkılı olan fosfor sahiptir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

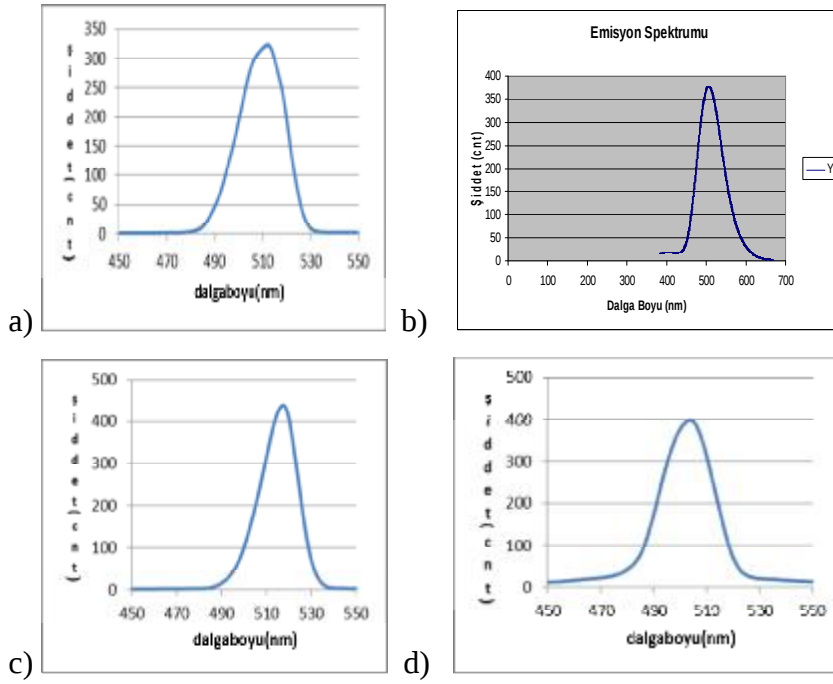
Çizelge 5.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV Lambası Altında ve Güneş Işığı Altındaki Uyarılmaları ve Işıma süreleri.

Sentezlenen Bileşik	UV Lambası altında Işıma	UV Lambası Kesilince Işıma Süresi	Güneş Işığı Altında Uyarılma
$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$	var	1-2 saat	var
$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$	var	1-2 saat	var
$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Gd}$	var	1-2 saat	var
$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Y}$	var	1-2 saat	var

Yapılan çalışmalarda, sentez yöntemi olarak en uygun yöntemin yanma yöntemi olduğu saptanmış ve bileşiklerin sentezi bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin en önemli özelliği çok büyük bir ekipman gerektirmemesi ve kolay bir proses ile çok hızlı bir şekilde reaksiyonların gerçekleştirilmesi gevrek bir yapıda olduğu için uzun öğütme işlemlerine gerek duyulmaması ve bol gözenekli olmasıdır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal ve karakteristik özellikleri, ışıma şiddetleri ve süreleri ölçülmüş ve Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

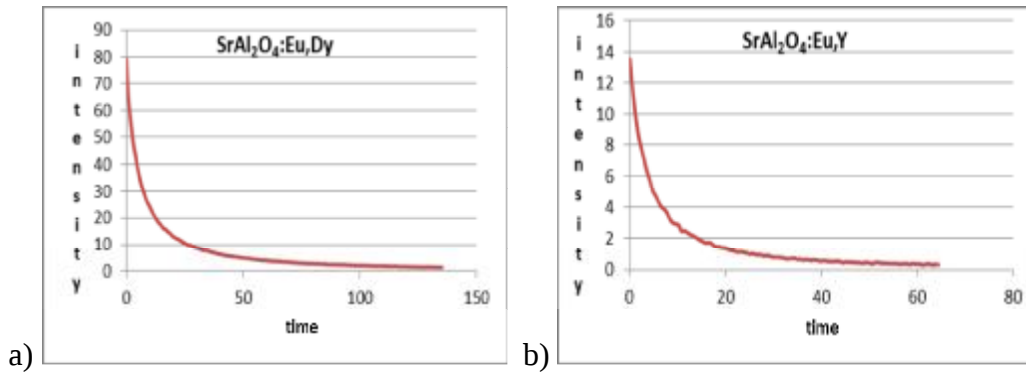
Çizelge 5.1.'den görüldüğü gibi 4 farklı aktivatör kullanılmış, bu aktivatörlerin gün ışığında ve UV lambası altında ışıma şiddetleri ve sürelerine bakılmıştır. Buna göre Sr ana kristal yapısına sahip 4 adet bileşikde gün ışığı ile uyarılmakta ve ışıması birkaç saat sürmektedir.

Işıma mekanizmasının, Eu^{2+} fosforensinin genellikle $4f \rightarrow 5d$ geçişinden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Eu^{2+} 'nın 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir.



Şekil.5.1. (a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Nd}$, (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Gd}$, (c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Dy}$ ve (d) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Y}$ bileşiklerinin emisyon spektrumu.

Sentezlene dört fosforunda birbirlerine yakın dalga boyunda ışıma yaptıkları görülmüştür fakat $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, La(Dy, Nd, Gd, ve Y) fosforlarının ışıma süreleri, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Dy} > \text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Nd} > \text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Gd} > \text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Y}$ olarak sıralanmıştır. Buna göre, yardımcı aktivatör olarak kullanılan Dy ve Nd elementlerinin en uygun tuzak derinliğine de olduğu görülmüştür. (Katsumata ve ark., 2002)

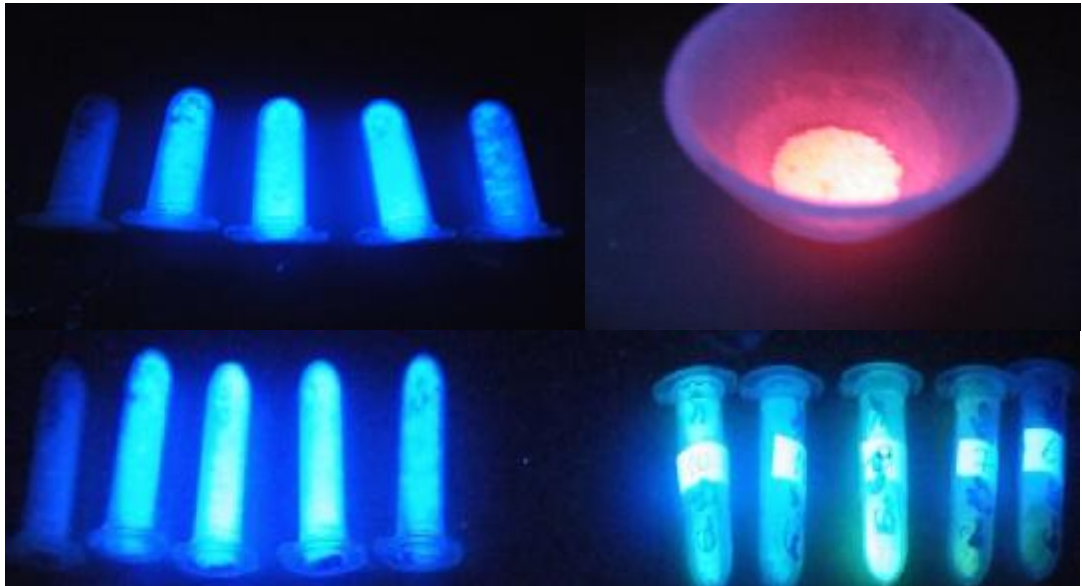


Şekil.5.2. a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Dy}$ için bozunma eğrisi
b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Y}$ için bozunma eğrisi

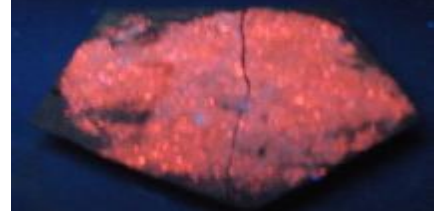
Y yardımcı katkısının Dy yardımcı katkısına göre önemli ölçüde zayıf ışıma yaptığı görülmüştür.

Yine aktivatörlerin katkı oranlarına göre, bileşiklerin ışıma şiddeti ve sönüm süreleri incelendiğinde, her bir aktivatörün, farklı katkı oranlarının ışıma ve sönüm sürelerini etkilediği ortaya konmuştur.

Elde edilen bileşiklerin gün ışığında uyarıldıktan sonra ışımaları aşağıda Şekil 5.3. de görsel olarak fotoğraflanmıştır. Ayrıca bu bileşikler seramik yüzey üzerinde, normal şeffaf sır içerisinde öğütülerek, laboratuvar şartlarında 950°C’de pişirilmiş ve şekilden de görüldüğü gibi çok olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu bileşiklerin özellikle yol işaret ve çizgilerinde, acil çıkış yazılarında, tekstil ürünleri vb. birçok endüstriyel alanda kullanım alanına sahip olabileceği düşünülmektedir.



Şekil.5.3. Gün ışığında uyarılan bileşiklerin karanlık ortamdaki ve gün ışığındaki ışımaları ve renkleri.



Şekil.5.4. Seramik yüzey üzerinde sırlı uygulamaları (şeffaf sır içerisinde, pişirim sıcaklığı 950°C)

KAYNAKLAR

- AİTASALO, T., 2001. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates, Helsinki, Finland, 94–95, 59–63.
- CLABAU, F., ROCQUEFELTE, X., JOBIĆ, S., “DENIARD P., WHANGBO M.-H., Garcia A., and Le Mercier T., 2005. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with co-dopants Dy^{3+} and B^{3+} ,” *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912.
- CLABAU, F, ROCQUEFELTE, X., JOBIĆ S., DENIARD, P., WHANGBO, M., 2007. “On the phosphorescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ and its codoped derivatives,” *Solid State Sciences*, **9**, 608-612.
- DORENBOS, P., 2005. “Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} codoped aluminate and silicate compounds,” *Delft, The Netherlands, J. Electrochem. Soc.*, **152**, H107-H110.
- EECKHOUT, K., 2010. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review, Gent, Belgium, 3, 2536-2566; doi:10.3390 / ma3042536.
- FURETTA, C., WENG, P.S., 1998. Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific Publishing Co. Ptc. Ltd, 251p.
- GUANMING, Q., YOENGJIE, C., JINGQIANG, C., XIUJUAN, G., HUI, W., and BO, S., 2007. “Synthesis of long afterglow phosphors doped B $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and its luminescent properties,” *Journal of Rare Earths*, **25**, 86.
- HAIYAN, D., 2007. Preparation of Non-Grinding Long Afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} Material by Microwave Combustion Method, *25 (2007)* 19 - 22
- KATSUZAWA, T. 2002. Characterization of trap levels in long-duration phosphor crystals. Japan, 237–239, 361–366.
- LİN, Y., 2001. Zhongtai, Z., Tang, Z., Zhang, J., Zheng, Z., Lu, X., “The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 ,” *Materials Chemistry and Physics*, **70**, 156–159.

- LUI TEL, H. N., 2010. *Preparation and properties of long persistent Sr₄Al₁₄O₂₅ phosphors activated by rare earth metal ions*, Saga University, Graduate School of Science and Engineering, Department of Energy and Materials Science, Doctor of Philosophy, 129s
- MATSUZAWA, T., Aoki, Y., Takeuchi, N., Maruyama, Y., 1996. "A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness," *SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺*, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2670.
- MOTHUDI, B., 2009. Photoluminescence and phosphorescence properties of *MAI₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺* (M=Ca,Ba,Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C South Africa Physica B, 404, 4440–4444.
- NSIMAMA. P. D., Characterization of *SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺* nano thin films prepared by pulsed laser deposition, Faculty of Natural and Agricultural Sciences Department of Physics, Philosorhiae Doctor, 117s.
- QUI, Z., Zhou, Y., Lu M., Zhang, A. 2007, "Combustion synthesis of longpersistent luminescent *MAI₂O₄: Eu²⁺, R³⁺* (M = Sr, Ba, Ca, R = Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research," *Acta Materialia*, **55**, 8, 2615-2620.
- PENG, T.,2004 Combustion synthesis and photoluminescence of *SrAl₂O₄:Eu,Dy* phosphor nanoparticles, 58 (2004) 352– 356.
- SHAFIAN, E. 2010. The influence of some processing conditions on host crystal structure and phosphorescence properties of *SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺* nanoparticle pigments synthesized by combustion technique. 10 (2010) 596– 600
- TUGAY, H. 2008. Akçakent Floritlerinin Termoluminesans (TL) Karakteristiği Üzerine Tavlamanın Etkisi Yüksek Lisans Tezi. 122s.
- WENYU L., YINGLIANG L., PENGFEI A., 2010. Synthesis and luminescence properties of red long-lasting phosphor *Y₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺, Ti⁴⁺* nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 119, 52–56.
- YEN, M., W., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., 2007. *Fundamentals of phosphors*, CRC Pres, Taylor & Francis Group.

YEN, W. M., JIA, W., LU, L., YUAN, H., 2000. *Long persistence blue phosphors*,
United States Patent, No: 6117362.

YEŞİLAY KAYA, S. 2011. İnorganik Esaslı Fosforesans Pigmentlerin İretimi,
Geleneksel Cam Ve Sır Sistemlerinde Kullanımı, Doktora Tezi. 253s.

ÖZGEÇMİŞ

27/10/1978 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İskenderun'da tamamladı. 1999 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldu ve 2008 yılında Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.